ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION
du 20 Avril 1899

SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE & TOXICOLOGIE

LIQUÉFACTION DES GAZ

PAR

Julien LEFÈVRE

AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES
DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PHARMACIEN DE 1re CLASSE
PROFESSEUR SUPPLÉANT A L'ÉCOLE DE PLEIN EXERCICE
DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE NANTES (Concours de 1886)

Imprimerie G. MERGAULT & Cie
PARIS. — 12, Rue Martel, 12. — PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION
du 20 Avril 1899

SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE & TOXICOLOGIE

LIQUÉFACTION DES GAZ

PAR

Julien LEFÈVRE

AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES
DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PHARMACIEN DE 1re CLASSE
PROFESSEUR SUPPLÉANT A L'ÉCOLE DE PLEIN EXERCICE
DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE NANTES (Concours do 1886)

Imprimerie G. MERGAULT & Cie
PARIS. — 12, Rue Martel, 12. — PARIS

JUGES

MM. RICHE, O ✻, ✪ I. *Président.*
JUNGFLEISCH, ✻ ✪ I
LE ROUX, O ✻, ✪ I
BOUCHARDAT, ✪ I.
MOISSAN, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I
VILLIERS-MORIAMÉ, ✪ I.
MASSOL,

JUGES SUPPLÉANTS

MM. PRUNIER, ✪ I
LEIDIÉ. ✪ I
GAUTIER, ✪ A
OUVRARD, ✪ A

SECRÉTAIRE

M

CANDIDATS

MM. BELUGOU.
CAURO.
CAUSSE.
CHARON.
COUSIN.
DELÉPINE.
FONZES-DIACON.

MM. GUERBET.
IMBERT.
LEBEAU.
LEFÈVRE.
MOUREU.
MOURLOT.
TASSILLY.

Liquéfaction des Gaz

CHAPITRE PREMIER

LIQUÉFACTION DES GAZ NON PERMANENTS

Définition. — On appelle *liquéfaction* le passage de l'état gazeux à l'état liquide. On réserve généralement ce terme pour les gaz et l'on désigne plutôt par condensation le retour à la forme liquide des vapeurs provenant de corps dont le point d'ébullition est supérieur à la température ambiante.

Historique. — Au commencement du XVII[e] siécle, Van Helmont admettait encore que les gaz sont des fluides aériformes, incapables d'être réduits à l'état liquide par le refroidissement, tandis que les vapeurs ont besoin du secours de la chaleur pour se maintenir à l'état gazeux.

C'est dans les œuvres de Lavoisier qu'on trouve les premières idées nettes sur la nature des gaz et sur la possibilité de les liquéfier. « Supposons, dit-il, que la terre se trouvât transportée tout-à-coup dans une région beaucoup plus chaude du système solaire, dans une région, par exemple, où la chaleur habituelle serait fort supérieure à celle de l'eau bouillante : bientôt l'eau, tous les liquides susceptibles de se vaporiser à des degrés voisins de l'eau bouillante, et plusieurs substances métalliques même, entreraient en expansion et se transformeraient en fluides aériformes, qui deviendraient partie de

l'atmosphère. Par un effet contraire, si la terre se trouvait tout-à-coup placée dans des régions très froides, par exemple de Jupiter et de Saturne, l'eau qui forme aujourd'hui nos fleuves et nos mers, et probablement le plus grand nombre des liquides que nous connaissons, se transformeraient en montagnes solides et en rochers très durs. L'air, dans cette supposition, ou au moins une partie des substances aériformes qui le composent, cesserait sans doute d'exister dans l'état de fluide invisible, faute d'un degré de chaleur suffisant : il reviendrait donc à l'état de liquidité, et ce changement produirait de nouveaux liquides, dont nous n'avons aucune idée.

« Ces deux suppositions extrêmes et les conséquences immédiates qui en découlent font voir clairement que *solidité, liquidité, fluidité aériforme,* sont trois états différents de la même matière, trois modifications particulières par lesquelles presque toutes les substances peuvent successivement passer, et qui dépendent uniquement du degré de chaleur auquel elles sont exposées (*Vues générales sur la formation et la constitution de l'atmosphère de la terre.* ŒUVRES, II, 805). »

C'est d'ailleurs au hasard que fut due la première liquéfaction de gaz. Van Marum, cherchant à vérifier la loi de Mariotte avec le gaz ammoniac, enferma ce corps dans une éprouvette, sur le mercure, et, l'ayant soumis à une pression de 6 atmosphères, le vit se changer en un liquide transparent. D'un autre côté, Monge et Clouet liquéfièrent l'anhydride sulfureux sec en le faisant arriver dans un vase maintenu à — 10°, et Guyton de Morveau, en 1799, obtint le même résultat avec le gaz ammoniac, en le refroidissant à — 50° dans un mélange de chlorure de calcium et de neige.

Ces expériences restèrent d'abord isolées, et la remarquable prévision de Lavoisier ne fut pleinement confirmée que par les recherches de Faraday, qui présenta à la Société Royale de Londres, le 13 mars 1823, un premier mémoire *Sur le chlore fluide et sur la condensation de divers gaz en liquides.*

Différentes méthodes de liquéfaction. — Nous savons aujourd'hui que tous les corps, sans exception, peuvent, suivant la température, se présenter sous trois états : solide, liquide et gazeux. La méthode la plus générale et la plus naturelle pour liquéfier un gaz consiste donc à le refroidir au-dessous de son point d'ébullition normal. Malheureusement, cette température est souvent extrêmement basse et par conséquent difficile à atteindre.

D'un autre côté, on sait que le point d'ébullition s'élève avec la pression. Il suffit donc parfois de comprimer un gaz pour le rendre susceptible de se liquéfier à la température ordinaire.

Nous avons par conséquent deux procédés pour amener les gaz à l'état liquide : le premier est absolument général ; l'autre, comme nous le verrons plus loin, n'est pas applicable dans tous les cas. En réalité, on combine le plus souvent les deux méthodes, car il est plus facile de produire à la fois un froid modéré et une pression moyenne que d'obtenir, soit une très forte pression, qui d'ailleurs ne suffirait pas toujours, soit un refroidissement très énergique.

Liquéfaction par le refroidissement seul. — Bien que cette méthode soit absolument générale, elle n'a été que fort peu employée. Cependant, dès 1821, Bussy liquéfiait l'ammoniaque, sous la pression atmosphérique, dans un tube refroidi à — 40° ; trois ans plus tard, il liquéfia le gaz sulfureux en grande masse dans un mélange de glace et de sel marin.

On ne connaissait alors d'autres agents de refroidissement que les mélanges dits réfrigérants, qui ne permettent d'abaisser la température que vers — 50°. Ces mélanges auraient néanmoins suffi pour le cyanogène, qui se liquéfie à — 20°, et pour le chlore, qui se transforme à — 35° en un liquide jaune d'or. Depuis cette époque, on a utilisé l'évaporation des gaz liquéfiés, qu'on fait bouillir, soit à la pression normale, soit dans le vide ou sous l'influence d'un courant d'air ; on obtient ainsi des tempé-

ratures d'autant plus basses que le corps choisi est plus volatil; par la même méthode, on produit, sans beaucoup de difficulté, un refroidissement énergique en opérant par cascade, c'est-à-dire en utilisant successivement plusieurs gaz dont les points d'ébullition vont en décroissant. On peut aussi obtenir le froid nécessaire par la détente du gaz même qu'on veut liquéfier : cette détente peut s'effectuer de deux manières, soit avec production d'un travail extérieur, soit en utilisant seulement le travail interne.

Telles sont les méthodes employées actuellement pour obtenir de basses températures ; elles permettent aujourd'hui de liquéfier tous les gaz par le refroidissement seul. Nous les trouverons appliquées dans un certain nombre des recherches que nous allons passer en revue.

Liquéfaction par la pression seule. — La compression peut aussi être employée seule : ainsi l'acide sulfureux se liquéfie à 7°,5 sous une pression de 3 atmosphères ; à 15°, il suffit d'une pression de 4 atmosphères pour le chlore, de 40 atmosphères pour l'acide chlorhydrique. A 10°, l'acide sulfhydrique n'exige que 17 atmosphères, le gaz ammoniac 6,4 atmosphères, l'anhydride carbonique 36. Le cyanogène et le protoxyde d'azote deviennent liquides à 7°,2, sous des pressions respectives de 3,7 et de 50 atmosphères.

C'est ainsi que ces huit gaz ont été liquéfiés par Faraday dans sa première série d'expériences à l'aide du tube que nous décrivons ci-dessous. L'appareil de Thilorier et celui de M. Berthelot, décrits plus loin, utilisent aussi la compression seule.

Liquéfaction par pression et refroidissement. — Dans la plupart des expériences on a fait agir, en même temps que la pression, un refroidissement plus ou moins énergique. En outre, la pression peut être produite de deux manières distinctes, soit en accumulant le gaz dans un réservoir à l'aide d'une pompe, soit en produisant dans un récipient, au moyen d'une réaction chimique, une masse de gaz de plus en plus grande.

Emploi de la pression du gaz. — Ce dernier procédé a été mis en usage par Faraday dans sa première série d'expériences, publiée en 1823. Dans l'une des branches d'un tube A B C, en forme de V renversé (*fig. 1*), on a renfermé les substances nécessaires pour produire le gaz, généralement sous l'influence de la chaleur. Le tube étant scellé à la lampe, on chauffe la première branche et on refroidit la seconde, si c'est nécessaire. Dès que le gaz atteint une force élastique supérieure à sa tension maxima pour la température de la branche froide, il vient se liquéfier dans cette branche, d'après le principe de Watt.

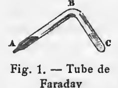


Fig. 1. — Tube de Faraday

Le nitrate d'ammoniaque, chauffé dans ce tube, donnait du protoxyde d'azote ; l'acide chlorhydrique et le sulfure de fer fournissaient l'acide sulfhydrique ; le mercure et l'acide sulfurique produisaient l'anhydride sulfureux, etc. Faraday vit ces gaz se liquéfier aux températures et sous les pressions indiquées plus haut.

Cette méthode a été modifiée, en 1872, par Melsens, qui a liquéfié divers gaz, chlore, anhydride sulfureux, chlorure d'éthyle, cyanogène, acide sulfhydrique, ammoniaque et acide iodhydrique, en renfermant dans une des branches du tube de Faraday, rendue plus longue, du charbon de bois saturé de ces gaz.

Cependant, jusqu'à l'époque des travaux de Faraday, on n'avait liquéfié les gaz qu'en petite quantité et on n'en avait solidifié aucun.

En 1834, Thilorier imagina de construire en métal une sorte de tube de Faraday de grande capacité. Cet appareil, composé de deux récipients en fonte, réunis par un tube de cuivre de faible diamètre, fut employé à liquéfier l'anhydride carbonique.

Après un accident arrivé, en 1840, à l'École de Pharmacie, et qui coûta la vie au préparateur Hervy, l'appareil de Thilorier fut perfectionné par Deleuil, puis par Donny et Mareska. Il se compose aujourd'hui de deux cylindres en plomb A et A', recouverts d'une enveloppe en cuivre

rouge et renforcés par des bandes et des cercles en fer forgé (*fig.* 2). Chaque cylindre, mobile autour d'un axe horizontal tel que M N, est muni d'un couvercle à vis B ou B' et d'un robinet à vis C ou C'. L'un des récipients, A' par exemple, détaché du tube D, reçoit une certaine quantité de bicarbonate de sodium et un tube cylindrique plein d'acide sulfurique. L'appareil étant fermé, on lui communique des oscillations d'amplitude crois-

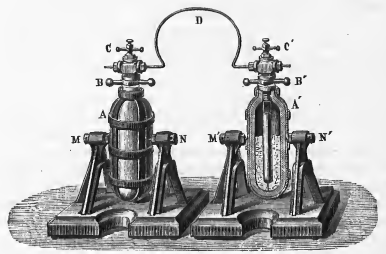


Fig. 2. — Appareil de Thilorier.

sante et l'on finit par le retourner complètement, pour faire tomber l'acide sur le bicarbonate. Le gaz carbonique se liquéfie par sa propre pression, et, si l'on réunit les deux cylindres par le tube D, distille dans le réservoir A, d'après le principe de Watt, A' ayant été échauffé par la réaction.

En recevant le jet d'acide carbonique liquide dans une boîte sphérique en laiton mince, on obtenait une vaporisation rapide, et le froid produit par ce changement d'état transformait une partie du liquide en flocons solides blancs, analogues à la neige. M. Cailletet a remplacé la boîte sphérique par un cylindre d'ébonite qui donne un meilleur rendement; mais on réussit parfaitement l'expérience en recevant le jet liquide dans un torchon

enroulé en cylindre et un peu aplati. L'acide carbonique liquide peut être pris avec la main, car il ne touche pas la peau, mais, si on le mélange avec l'éther, qui en dissout une certaine quantité et rend en outre le contact plus intime, on obtient une température de — 82°.

Emploi de la pression mécanique. — Dans une deuxième série d'expériences, exécutée en 1845, Faraday a employé la pression mécanique associée avec un refroidissement intense. Le gaz, bien sec, traversait successivement deux pompes, qui élevaient sa pression d'abord à 16 ou 20 atmosphères, puis, au besoin, jusqu'à 40 atmosphères, et s'accumulait dans un tube en U, tel que B, renfermant un petit manomètre à air comprimé et entouré d'un mélange réfrigérant A d'acide carbonique solide et d'éther (mélange de Thilorier). Dans certains cas, l'appareil était recouvert d'une cloche où l'on faisait le vide (*fig. 3*), afin d'abaisser la température jusque vers — 110°. La plupart des gaz furent liquéfiés ou même solidifiés avec ce dispositif.

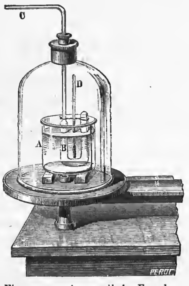


Fig. 3. — Appareil de Faraday.

Ainsi, dans ces conditions, le chlore se liquéfie aisément, l'acide chlorhydrique fournit un liquide incolore, mais ne peut être solidifié : sa tension de vapeur est voisine de la pression atmosphérique. L'acide hypochloreux se transforme en une substance cristalline rouge orange et très friable.

Les acides bromhydrique et iodhydrique se liquéfient, puis se solidifient en une masse fissurée semblable à la glace.

L'acide sulfhydrique passe à l'état de masse blanche,

transparente, cristalline, qui ressemble au camphre ou au nitrate d'ammoniaque fondu. L'acide sulfureux se congèle presque immédiatement.

L'ammoniaque fournit une substance solide, blanche, cristalline, plus dense que le gaz liquéfié et ne possédant qu'une faible tension de vapeur. Le protoxyde d'azote donne un beau corps cristallin, incolore, dont la tension de vapeur maxima est inférieure à la pression atmosphérique.

Le phosphure et l'arséniure d'hydrogène se transforment en liquides qui ne se solidifient pas. Le premier est incolore, transparent, et redevient gazeux dès que la pression ne se fait plus sentir.

Le gaz oléfiant forme un beau liquide clair, incolore et transparent.

L'acide carbonique passe à l'état de masse solide, transparente comme le cristal. Le cyanogène se congèle facilement.

Le fluorure de silicium, liquéfié, est mobile comme l'éther à chaud ; sa tension maxima est de 9 atmosphères.

On utilise encore la pression mécanique dans l'appareil imaginé par Natterer et perfectionné par Bianchi, qui fut longtemps employé pour la liquéfaction du protoxyde d'azote : une pompe, refroidie par un courant d'eau, comprime le gaz dans un récipient en fer, entouré d'un mélange réfrigérant, où il se liquéfie.

CHAPITRE II

LIQUÉFACTION DES GAZ PERMANENTS

Premières expériences sur les gaz permanents. — Les méthodes précédentes avaient permis de liquéfier presque tous les gaz : six seulement avaient résisté et ne présentaient aucune trace de condensation, même à — 110° et sous des pressions variant de 27 à 50 atmosphères. Ces six gaz, qui avaient reçu pour cette raison le nom de *gaz permanents*, sont : l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone et le méthane. Quelques tentatives faites en vue d'utiliser la pression seule, sans le secours du froid, n'avaient pas été plus heureuses. Aimé, en 1843, reprenant un mode d'expérimentation antérieurement employé par Perkins, descendait dans la mer une vessie pleine de gaz et communiquant avec un tube manométrique rempli de mercure : il alla sans succès jusqu'à 220 atmosphères pour l'hydrogène et l'azote. En 1850, M. Berthelot comprima l'oxygène à 780 atmosphères dans une sorte de thermomètre en verre très épais, dont le réservoir était rempli de mercure et la tige de gaz : en chauffant le réservoir, on fait dilater le mercure qui pénètre dans la tige et comprime le gaz de plus en plus. Enfin, en 1854, Natterer soumit les gaz permanents à une pression de 2790 atmosphères sans plus de succès.

Point critique. — Les résultats négatifs des expériences qui précèdent semblaient démontrer qu'une augmentation de pression, même considérable, est insuffisante pour liquéfier les gaz permanents. Cette conclusion s'accorde avec celles qu'on peut déduire d'expé-

riences antérieures. En effet, dès 1822, Cagniard de la Tour, chauffant en vase clos différents liquides, les vit se transformer en vapeur presque sans changement de volume. Drion obtint des résultats identiques, en 1845, avec le gaz sulfureux, le chlorure d'éthyle, l'éther ordinaire. A la même époque, Faraday concluait, de ses propres expériences et de celles de Cagniard de la Tour, qu'il était impossible de liquéfier les gaz permanents sans recourir à un refroidissement énergique. « M. Cagniard de la Tour, dit-il, a montré qu'à une certaine température, et sous une pression suffisante, un liquide devenait un gaz transparent sans changer de volume. A cette température ou à une autre un peu supérieure, il n'est pas vraisemblable qu'aucune augmentation de pression, à moins qu'elle ne soit énorme, puisse liquéfier le gaz. Maintenant, la température de — 110° est probablement, pour l'hydrogène, au-dessus de ce degré, et peut-être en est-il de même pour l'azote et l'oxygène, et alors il ne faut pas s'attendre à ce qu'aucune pression, excepté celle qu'accompagnerait un froid plus intense encore que tout ce qu'on a pu produire, puisse leur faire quitter leur état gazeux. » Quelques années après, M. Berthelot émettait aussi une opinion analogue. Mais l'existence d'une température limite fut surtout mise en évidence par Andrews.

Après avoir vérifié, en 1861, les résultats de Faraday, Andrews étudia la compressibilité de l'anhydride carbonique à diverses températures. Ce gaz était placé dans un tube vertical, terminé en haut par une partie capillaire ; il supportait, par l'intermédiaire d'un index de mercure, la pression exercée en enfonçant une vis d'acier dans un cylindre plein d'eau.

A 13°,1, la liquéfaction commence sous la pression de 48,89 atmosphères et, à 21°,5, sous la pression de 61 atmosphères. Mais, à partir de 30°,92, bien que, pour quelques degrés au-dessus de cette température on puisse encore observer, à un certain moment, une rapide diminution de volume, sous l'influence d'un petit accrois-

sement de pression, il ne se produit néanmoins aucun indice de liquéfaction. Si, après avoir liquéfié partiellement, par la pression, une certaine quantité d'acide carbonique au-dessous de cette température, on chauffe peu à peu l'appareil jusqu'à 31°,1, la surface de séparation du liquide et du gaz s'efface peu à peu, perd sa courbure et finit par disparaître. Le tube est alors rempli par un fluide homogène qui, lorsqu'on abaisse un peu la pression ou la température, présente des stries mouvantes ou ondoyantes traversant toute la masse.

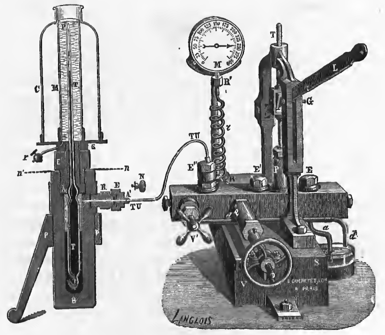


Fig. 4. — Appareil de M. Cailletet.

Il semble bien résulter de ces diverses expériences qu'il existe pour tout corps une *température critique*, au-dessus de laquelle il est impossible de le faire passer de l'état gazeux à l'état liquide, quelle que soit la pression qu'on exerce sur lui.

Liquéfaction des gaz permanents par M. Cailletet et par M. Pictet.— C'est en s'appuyant sur les considérations relatives au point critique que M. Cailletet et M. Pictet

sont parvenus simultanément, et par des méthodes distinctes, à liquéfier les gaz permanents, en 1877.

M. Cailletet a employé le refroidissement seul; mais ce qui caractérise sa méthode, c'est le procédé ingénieux par lequel il a obtenu la température très basse qui était nécessaire.

La figure 4 montre la forme définitive donnée à l'appareil. La partie essentielle est un tube T, représenté à part (*fig.* 5), qui constitue une sorte de gros thermomètre,



Fig. 5. — Tube-laboratoire de M. Cailletet.

ouvert à la partie inférieure, et dont le réservoir est enfermé dans un bloc d'acier B rempli de mercure. On produit, au moyen d'une presse hydraulique, une pression qui peut atteindre 300 atmosphères, puis on provoque une brusque détente du gaz en tournant vers la gauche le volant V'. Cette rapide dilatation fournit un abaissement de température considérable, et l'on voit le tube se remplir d'un brouillard épais dû certainement à la liquéfaction, peut-être même à la solidification du gaz.

Si l'on désigne par p et p', t et t', les pressions et les températures initiales et finales, par k, C et c le coefficient de dilatation et les deux chaleurs spécifiques du gaz, la température finale t' est donnée, en admettant qu'il n'y ait pas liquéfaction, par l'équation

$$\left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{C-c}{C}} = \frac{1+kt'}{1+kt}$$

Si l'on fait

$$t = o, p = 300 \text{ et } p' = 1$$

on trouve

$$t' = -233^{\circ}$$

Le refroidissement peut donc être évalué à 200° environ. Tous les gaz permanents furent ainsi liquéfiés par détente : le bioxyde d'azote avait été porté d'abord à — 11° et

104 atmosphères, l'oxygène et l'oxyde de carbone à — 29° et 300 atmosphères. L'azote, «comprimé à 200 atmosphères à la température de 13°, puis subitement détendu, se condensait de la manière la plus nette en produisant d'abord une masse semblable à un liquide pulvérisé, en goutelettes d'un volume appréciable; puis le liquide disparaissait peu à peu des parois vers le centre du tube, en formant à la fin une sorte de colonne verticale dirigée suivant l'axe du tube lui-même.»

L'hydrogène, comprimé vers 300 atmosphères. puis brusquement détendu, donna « un brouillard excessivement fin et subtil qui remplit le tube et disparut subitement. » Le méthane, l'air dépouillé de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique se comportèrent d'une manière analogue.

Le jour même où la découverte de M. Cailletet était communiquée à l'Académie des Sciences, M. Pictet annonçait, de son côté, qu'il était parvenu à liquéfier l'oxygène et l'hydrogène par un procédé tout différent, le 22 décembre 1877. L'appareil employé, dont la figure 6

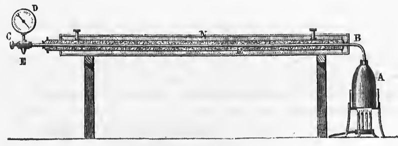


Fig. 6. — Appareil Pictet.

montre les parties essentielles, était une sorte de tube de Faraday très résistant : l'une des branches était constituée par une sorte d'obus A en fer forgé, pouvant supporter 1500 atmosphères, qui recevait les substances nécessaires pour produire le gaz étudié sous l'influence de la chaleur ; l'autre branche B C était un long tube de fer, énergiquement refroidi par un système de réfrigérant en cascade. Ce tube était entouré d'un manchon M contenant de

l'acide carbonique liquide, dont une batterie de pompes, non représentée, provoquait l'évaporation rapide ; les vapeurs étaient refoulées dans un condenseur incliné, où elles reprenaient l'état liquide, et retombaient ensuite dans le manchon M. Pour diminuer la pression nécessaire, le condenseur était lui-même refroidi à — 65° par une circulation analogue d'anhydride sulfureux. L'enveloppe N contenait un mélange réfrigérant de glace et de sel. Un manomètre métallique D indiquait la pression intérieure.

Le tube de fer était ainsi porté à — 130°. Dans certaines expériences, on a remplacé le gaz carbonique par le protoxyde d'azote, qui abaissait la température à — 140°.

L'oxygène était préparé avec le chlorate de potassium. En ouvrant un robinet à vis qui terminait l'appareil, M. Pictet vit ce corps s'échapper par l'ouverture E sous l'aspect d'un jet diaphane, entouré d'un cylindre concentrique d'un blanc éclatant, qu'il pensa être de l'oxygène solide. Il crut pouvoir fixer à 252 et à 273 atmosphères sa force élastique maxima pour les températures de — 140° et de — 130°.

L'hydrogène était préparé par l'action de la potasse sur le formiate de potassium. Pour ce corps, M. Pictet a cru observer « un jet opaque, d'une teinte bleu-acier très caractérisée » et, au-dessous, une zone blanchâtre et translucide. On entendait un bruit strident, semblable à celui que produit une barre de fer rouge plongée dans l'eau, et un crépitement « rappelant le son de grenaille jetée à terre ».

Malheureusement, on a reconnu quelques années plus tard que les résultats de M. Pictet étaient entachés de graves erreurs. Des expériences ultérieures ont montré que l'oxygène se liquéfie, à — 130°, sous une pression d'environ 25 atmosphères. Quant à l'hydrogène, sa température critique étant bien inférieure à — 200° , il ne pouvait ni se liquéfier ni se solidifier dans le tube à —140°, comme M. Pictet a cru l'observer. Le bruit entendu provenait sans doute du courant gazeux s'échappant de

l'appareil sous l'énorme pression de 650 atmosphères, et, s'il y a eu liquéfaction, elle n'a pu se produire qu'au dehors de l'appareil, sous l'influence de la détente.

CHAPITRE III

RÉDUCTION DES GAZ PERMANENTS
EN LIQUIDES STATIQUES

État de la question après les expériences de M. Cailletet et de M. Pictet. — Nous ne pouvons mieux faire ressortir l'importance réelle qu'on pouvait attribuer aux expériences de M. Cailletet et de M. Pictet qu'en reproduisant le jugement émis par Jamin à l'Académie des Sciences, le 24 décembre 1877 : « La possibilité de liquéfier ou de solidifier l'oxygène est maintenant démontrée. Les deux expériences se valent : celle de M. Pictet ajoute peu à celle de M. Cailletet, car, si le premier annonce avoir vu l'oxygène se précipiter à l'état liquide, tout semble indiquer qu'il n'en a eu qu'une vue très fugitive, et, d'autre part, le brouillard constaté par M. Cailletet au moment de la détente montre que l'oxygène a cessé d'être transparent, c'est-à-dire gazeux, et qu'il est devenu solide ou liquide. Avoir vu le liquide ou le brouillard, sans recueillir l'un ou l'autre, c'est tout un. L'expérience définitive est encore à faire : elle consistera à maintenir l'oxygène liquide à la température de son ébullition, comme on le fait pour le protoxyde d'azote, ou à l'état solide, comme l'acide carbonique, se conservant à cet état à cause de l'énorme chaleur latente que la gazéification exige. »

Expériences de MM. Wroblewski et Olszewski. — Il restait donc encore un pas à faire pour achever de liquéfier les gaz permanents. Il fallait transformer en liquides stables, susceptibles d'être soumis à des observations prolongées, les gaz qu'on n'avait encore aperçus que, pour ainsi dire, dans l'état dynamique, c'est-à-dire dans l'état de liquides qui ne se forment que pour s'évaporer aussitôt.

Pendant que M. Cailletet, poursuivant ses recherches, essayait d'obtenir une solution définitive, un physicien de Cracovie, von Wroblewski, qui avait assisté à ses premières expériences, entreprit, avec M. Olszewski, de déterminer les températures au moment de l'expansion de gaz fortement comprimés. Ces savants furent amenés ainsi à appliquer aux expériences de M. Cailletet le principe déjà utilisé par Faraday : abaisser la température du liquide réfrigérant en l'évaporant dans le vide. Cette simple modification leur donna une solution définitive de la question, ce qui prouve combien M. Cailletet avait été près de la résoudre lui-même.

L'éthylène liquide, qui sert de réfrigérant, est contenu dans un récipient en fer entouré d'un mélange de glace et de sel; il s'écoule lentement par un tube de cuivre, enroulé en spirale dans un vase rempli d'acide carbonique solide et d'éther, et tombe dans un cylindre de verre communiquant avec une machine pneumatique, qui active l'évaporation. C'est dans ce récipient que plonge l'extrémité du tube, recourbé en ∩, de l'appareil Cailletet.

MM. Wroblewski et Olszewski se sont attaché à déterminer soigneusement les températures obtenues dans leurs propres expériences et dans celles de leurs devanciers. Ils se sont servis d'un thermomètre à hydrogène et fixent à — 136° la température la plus basse qu'ils aient pu produire : les liquides employés en thermométrie pour les basses températures, alcool, alcool méthylique, sulfure de carbone, trichlorure de phosphore, sont tous solidifiés à cette température. La température d'ébullition tranquille de l'éthylène a été fixée entre — 101° et — 103°.

On a constaté d'ailleurs que le thermomètre à hydrogène peut être employé sans crainte à ces températures, car l'hydrogène, porté à — 136° et à 150 atmosphères, puis détendu brusquement, n'a présenté aucune trace de liquéfaction, ce qui prouve qu'il est encore, à cette température, bien au-dessus de son point d'ébullition.

MM. Wroblewski et Olszewski font remarquer que la température de — 136° était vraisemblablement, à cette époque, la plus basse qui eût été atteinte, car les observateurs qui les ont précédés s'étaient servis généralement de thermomètres liquides. Quant aux températures indiquées par M. Pictet, elles n'ont pas été mesurées directement, mais déduites des mesures de pressions, à l'aide de nombres que l'on ne peut considérer comme connus avec certitude. Wroblewski pense que ces températures étaient comprises entre — 120° et — 130°.

L'oxygène a été liquéfié facilement ; le tableau suivant indique sa tension maxima pour les plus basses températures qui aient été employées.

TEMPÉRATURE	PRESSION
— 129°,6	27,02 atm.
— 131°,6	25,85
— 133°,4	24,4
— 134°,8	23,18
— 135°,8	22,2

Le liquide obtenu est incolore, transparent, extrêmement mobile, avec un ménisque apparent, mais beaucoup plus plat que celui de l'acide carbonique. Lorsqu'on diminue progressivement la pression, il écume et s'évapore à la surface, puis se met à bouillir dans toute la masse.

L'azote et l'oxyde de carbone n'ont pu être liquéfiés à — 136° par simple compression, même à 150 atmosphères. Par une détente brusque, on vit l'azote bouillonner vivement, comme le fait l'acide carbonique dans un tube de Natterer qu'on plonge dans l'eau chaude. Pour l'oxyde de carbone, l'ébullition n'est pas aussi forte. En laissant au contraire la pression descendre lentement jusqu'au-dessous de 50 atmosphères, les deux gaz se transfor-

maient complètement en liquides présentant un ménisque bien net et s'évaporant très vite. Ces liquides étaient incolores et transparents. L'azote et l'oxyde de carbone ne purent donc être maintenus que quelques secondes à l'état de liquides statiques.

Dans une nouvelle série d'expériences (1885), Wroblewski a pu obtenir des températures plus basses en se servant de doubles enveloppes : la vapeur dégagée par le liquide réfrégérant circule autour du vase qui le contient et le protège contre les causes extérieures de réchauffement. L'appareil comprend trois tubes concentriques : le tube central, de 15 mm de diamètre intérieur, est en cristal et peut communiquer avec le récipient contenant le gaz à liquéfier et avec un manomètre. Le second tube reçoit l'éthylène liquide, préalablement refroidi par son passage dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther ; les vapeurs de ce corps, aspirées par des pompes, s'échappent à la partie supérieure et redescendent dans l'espace annulaire, très étroit, compris entre ce tube et le troisième. On a pu ainsi abaisser la pression jusqu'à 1 cm et la température à — 152° . Les températures étaient mesurées à l'aide d'un couple thermo-éléctrique maillechort et cuivre galvanique ; les indications avaient été comparées avec celles d'un thermomètre à hydrogène pour diverses températures comprises entre + 100° et — 193° .

L'auteur a obtenu les résultats suivants, les températures d'ébullition correspondant à la pression de 74 cm.

Gaz	Temp. critique	Pression critique	Point d'ébull.
Azote . . .	— 145°	33,6	193°
Ox. de carb.	— 141°	35	190°
Oxygène. .	— 118°	50	181°,5

L'azote et l'oxyde de carbone se sont solidifiés vers — 200° sous une pression de 4 cm.

Nouvelles recherches de M. Cailletet. — De son côté, M. Cailletet n'était pas resté inactif : il avait fait connaître, dès 1883, une pompe destinée à liquéfier en grande masse le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, l'éthylène, etc.,

en évitant les inconvénients des appareils ordinaires : espace nuisible, aspiration d'air, qui se mélange au gaz, échauffement, fonctionnement défectueux des soupapes. Il observa de plus qu'on obtient de meilleurs effets en

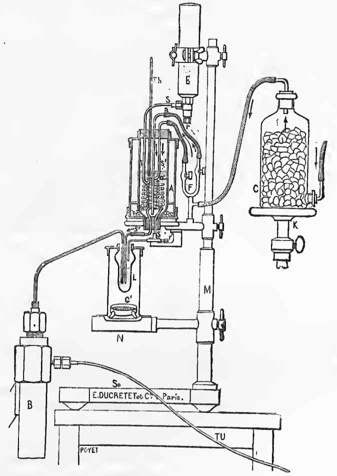


Fig. 7. — Appareil Cailletet pour liquéfier l'oxygène par l'éthylène.

projetant le gaz liquéfié sur le corps à refroidir, afin de profiter en outre du froid produit par la détente du gaz non liquéfié.

M. Cailletet utilisa aussitôt l'éthylène liquéfié au moyen de cette nouvelle pompe pour étudier la conden-

sation de l'oxygène. Le tube de l'appareil précédemment décrit était recourbé en U renversé, et son extrémité plongeait dans l'éthylène en ébullition tranquille, à — 105°. L'oxygène étant comprimé à 150 atmosphères, on n'observa aucune apparence de liquéfaction tant que la pression fut maintenue constante. Mais, au moment de la détente, M. Cailletet vit se produire nettement une ébullition tumulteuse, persistant pendant un temps appréciable et analogue à la projection d'un liquide dans la partie du tube refroidie. Cette ébullition se forme à une certaine distance du fond du tube. Le phénomène diffère de celui qu'on obtient en refroidissant l'oxygène à l'aide du protoxyde d'azote, qui ne donne qu'un léger brouillard disparaissant au moment de la détente. M. Cailletet n'a d'ailleurs pas pu reconnaître si le liquide préexiste ou s'il se forme pendant l'abaissement de pression, car il n'a pu voir la surface de séparation du gaz et du liquide.

Quelque temps après (1885), il arrivait, en même temps que MM. Wroblewski et Olszewski, à des résultats semblables, mais par des procédés un peu différents. Désirant éviter les inconvénients et les complications qui résultent de l'obligation d'opérer dans le vide, il employa d'abord le méthane, dont la température d'ébullition est bien inférieure à celle de l'éthylène : ce gaz, légèrement comprimé et refroidi dans l'éthylène bouillant sous la pression atmosphérique, se résout en un liquide incolore extrêmement mobile qui, en repassant à l'état gazeux, donne un froid suffisant pour liquéfier immédiatement l'oxygène. M. Cailletet revint ensuite à l'éthylène, mais, au lieu d'employer une machine pneumatique, il préféra activer l'évaporation par un courant de gaz refroidi.

L'éthylène, préparé avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, additionné d'un peu de vaseline, est préalablement desséché par son passage dans un flacon d'acide sulfurique et liquéfié dans des bouteilles d'acier telles que E (*fig. 7*). Au sortir de ce récipient, l'éthylène liquide passe dans un serpentin de cuivre SS, fermé à la partie inférieure par un robinet à vis V'. Ce serpentin

est placé dans un bain R de chlorure de méthyle, que fait évaporer rapidement un courant d'air froid desséché en C par du chlorure de calcium et amené par les tubes H et *a*. L'éthylène, ainsi refroidi à — 70°, s'écoule, dès qu'on ouvre V', dans l'éprouvette L, où son évaporation est activée par uu courant d'air sec venant de C H et qui a traversé un second serpentin S', placé, comme le premier, dans le bain R. La température de l'éthylène liquide, qui était mesurée par un thermomètre à hydrogène, a pu être ainsi abaissée jusqu'à — 123°.

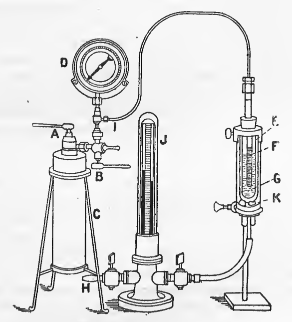


Fig. 8. — Premier appareil Dewar.

Le courant d'air peut être remplacé par un courant d'hydrogène. Le tube L est entouré d'un vase dont l'air est desséché par la ponce sulfurique G'.

En B se voit le bloc d'acier de l'appareil décrit plus haut *(fig. 4)*; le tube T est rempli d'oxygène et son extrémité, deux fois recourbée, plonge dans le bain d'éthylène liquide L. La température de ce bain étant inférieure au point critique de l'oxygène, on a pu, en comprimant suffi-

samment ce gaz, le transformer facilement en un liquide incolore, séparé de sa vapeur par un ménisque absolument net.

Expériences de M. Dewar. — Enfin, M. Dewar a commencé, en 1884, des recherches sur les gaz permanents qu'il a continuées sans interruption et qui ont donné des résultats remarquables. A l'origine, il utilisa, comme Wroblewski, pour liquéfier l'oxygène, l'évaporation de l'éthylène dans le vide avec une enveloppe de vapeur. Le réservoir d'oxygène comprimé C communiquait avec un tube de verre F placé dans le bain d'éthylène G (*fig. 8*). Les vapeurs de cette substance, aspirées par une pompe à vide en H, s'échappaient, au haut du tube G, par les orifices E, et descendaient par un troisième tube K plus large, enveloppant les deux premiers. Le robinet A permettait de régler la pression du gaz en F suivant les indications du manomètre D; J est un indicateur de vide. En réduisant la pression à 2,5 cm, la température de l'éthylène s'abaissait à — 140° environ et l'oxygène se liquéfiait sous une pression de 20 à 30 atmosphères.

En juin 1886, M. Dewar modifia ce premier appareil : « L'éthylène, dit-il, est liquéfié dans un tube de cuivre entouré d'acide carbonique solide et d'éther, puis envoyé dans le récipient qui communique avec la pompe à vide. L'oxygène passe dans un tube de cuivre long de 13,70 m, dans lequel il est refroidi d'abord par l'éther et l'acide carbonique, puis par l'éthylène évaporé dans le vide : il se liquéfie alors par quantité (jusqu'à 22 litres à la fois). » Enfin, depuis 1894, M. Dewar a pu encore perfectionner son appareil, de sorte qu'il est parvenu, suivant son expression, à produire l'oxygène liquide *par pintes*.

La figure 9 représente le nouvel appareil de M. Dewar, tel qu'il a été présenté à la Société Chimique de Londres, en 1895. L'oxygène à liquéfier est refroidi à — 79° par la détente de l'acide carbonique, qui pénètre en *a*, circule dans le serpentin dont les sections sont figurées en noir et se détend en franchissant le robinet à pointeau R. L'oxygène, comprimé d'abord à 100 ou 150 atmosphères

dans un récipient en acier, entre en *b* et passe dans le second serpentin ; ainsi refroidi, il se détend dans le robinet à pointeau *c*. En *e* sont les orifices de sortie communs aux deux gaz. L'oxygène liquéfié se réunit dans le vase *d* à double enveloppe vide d'air. Avec cet appareil, on obtient rapidement 100 cm³ d'oxygène liquide.

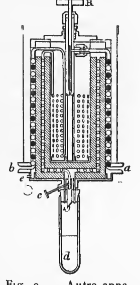


Fig. 9. — Autre appareil Dewar.

Nous ajouterons encore que, dans ses expériences sur l'ozone, M. Troost s'est servi d'oxygène liquide, obtenu au moyen d'un appareil construit par MM. Lennox, Reynolds et Fife, sur les indications de M. Dewar, et qui présente une certaine analogie avec le dispositif employé par ce dernier savant pour la liquéfaction du même gaz. Cet appareil permet d'utiliser l'oxygène comprimé du commerce : le gaz traverse un long tube, qui s'enroule en trois serpentins parallèles, et qui est maintenu à — 79° par un mélange d'anhydride carbonique solide et d'alcool, et arrive à un robinet de détente où se produit la liquéfaction. On peut se procurer ainsi environ un demi litre d'oxygène liquide en moins d'une heure, sans pompe de compression et sans force motrice.

Liquéfaction de l'air. — En liquéfiant l'oxygène et l'azote, M. Cailletet et Wroblewski ont bien mis en évidence la possibilité de liquéfier aussi l'air atmosphérique.

La question méritait cependant une vérification directe, qui a été faite, il y a quelques années, par M. Dewar. Ce savant a employé, pour cet usage, l'appareil *(fig. 9)*, qui lui a servi également pour l'oxygène. Mais, pour liquéfier l'air, on fait le vide dans le serpentin où circule l'acide carbonique jusqu'à 2,5 cm de mercure environ, de manière à abaisser la température de l'air à — 115° avant sa détente.

M. Dewar a également étudié, en collaboration avec

M. Liveing et avec M. Fleming, les propriétés physiques de l'oxygène et de l'air liquides : réfraction, spectre d'absorption, perméabilité magnétique et constante diélectrique.

L'air contenant des traces d'hydrocarbure fournit un liquide trouble, où l'on peut concentrer le carbure par évaporation. Si l'air contient un gaz moins condensable que lui et qui ne s'y dissolve pas en trop grande proportion, le gaz étranger se concentre au-dessus de l'air liquide et se dégage le premier pendant l'évaporation. M. Dewar a pu ainsi mettre en évidence un millième d'hydrogène dans l'air et recueillir les traces d'hélium que contient l'air dégagé par la source de Bath.

M. H. Kamerling Onnes, de Leyde, est arrivé aussi à liquéfier l'air en prenant successivement comme réfrigérants le chlorure de méthyle et l'éthylène.

Enfin, la liquéfaction de l'air a été, dans ces dernières années, l'objet d'expériences faites dans un but industriel, que nous résumerons plus loin.

Liquéfaction de l'hydrogène. — Parmi les gaz appelés autrefois permanents, l'hydrogène seul avait résisté aux tentatives que nous venons de décrire.

M. Cailletet l'avait seulement aperçu sous la forme d'un « brouillard excessivement fin et subtil ». En 1884, Wrobleswski, en le refroidissant dans un tube capillaire à la température d'ébullition de l'oxygène et le détendant rapidement de 100 à 1 atmosphère, vit la même apparence d'ébullition soudaine que M. Cailletet avait observée avec l'oxygène.

Il fallait donc évidemment, pour transformer ce gaz en un liquide statique, perfectionner les méthodes de refroidissement alors en usage, et d'ailleurs M. Olszewski fut amené, dès 1884, à penser que la température critique de ce gaz est inférieure à — 220°. En 1891, le même physicien, reprenant ses premières expériences, obtint une ébullition plus nette et de plus longue durée, mais n'aperçut « aucun ménisque d'hydrogène liquide ». Il en conclut qu'il faudrait, pour liquéfier ce gaz, pouvoir

employer comme réfrigérant un autre gaz dont le point d'ébullition fût intermédiaire entre ceux de l'hydrogène et de l'azote.

En même temps, il proposa d'évaluer la pression critique de l'hydrogène en le détendant lentement. Ses mesures ont été complétées en 1895. Le gaz, refroidi à — 211° au moyen de l'oxygène bouillant dans le vide, est détendu progressivement jusqu'à l'apparition d'un léger brouillard. Lorsque la pression initiale est de 50, 60 ou 70 atmosphères, le phénomène se produit sous des pressions de 14, 16 et 18 atmosphères. Mais, à partir d'une pression de 80 atmosphères, la liquéfaction a toujours lieu pour une même pression, 20 atmosphères. M. Olszewski en conclut que ce dernier nombre représente à peu près la pression critique. Par conséquent, l'hydrogène, partant de — 211° sous la pression de 80 atmosphères, arrive, par détente adiabatique, à la température critique inconnue et à la pression critique de 20 atmosphères.

En partant de ce résultat, M. Natanson a pu calculer la température critique de l'hydrogène.

Si l'on appelle p et T la pression et la température initiales, p' et T' la pression et la température critiques, les températures étant comptées à partir du zéro absolu, la thermodynamique donne la relation

$$\left(\frac{T'}{T}\right)^{\frac{C}{c}} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{C}{c}-1}$$

D'où

$$T' = 42^\circ$$

Le point critique est donc à — 231° C. En faisant le calcul par une autre méthode, fondée sur la loi des états correspondants, M. Natanson a trouvé — 232° C.

D'ailleurs, M. Olszewski a soumis ces résultats au contrôle de l'expérience. Il a cherché à obtenir la température critique en mesurant la température intérieure de l'appareil au moment où le brouillard se produit sous la pression de 20 atmosphères ; le point d'ébullition s'ob-

tient de même lorsque la liquéfaction a lieu sous la pression atmosphérique. Une seule méthode thermométrique paraît convenir à ces températures extrêmement basses, c'est celle des résistances électriques, proposée par MM. Cailletet et Colardeau, et perfectionnée par M. Withowski. M. Olszewski s'est servi d'un fil de platine fin (*fig. 10*), enroulé sur un cadre isolant, et dont les deux extrémités s'attachent, l'une à un tube métallique donnant issue au gaz, l'autre à un fil bien isolé placé dans l'axe de ce tube ; deux bornes, qu'on voit à la partie supérieure de la figure, établissent la communication avec un pont de Wheatstone. Le fil employé avait 0,025 mm de diamètre et environ 60 cm de longueur ; il pesait 11 mg et avait une résistance d'environ 100 ohms à 0°.

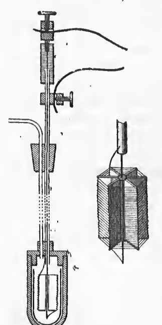


Fig. 10 & 11. — Appareil de M. Olszewski pour mesurer la température critique de l'hydrogène (*Revue générale des Sciences*).

L'appareil est entouré d'un flacon de verre à triple paroi, non représenté, qui contient l'oxygène liquide. On voit à part le détail du fil de platine (*fig. 11*).

Le seul reproche qu'on puisse faire à cette méthode, c'est que, les températures à mesurer étant inférieures à celles où l'on a pu graduer l'appareil, il faut calculer par extrapolation ; mais la valeur de l'objection est bien atténuée par ce fait que la loi de variation de la résistance est très sensiblement linéaire pour les spirales employées et que les températures mesurées sont peu inférieures à la plus basse (— 208°,5) des températures connues employées pour la graduation.

M. Olszewski a trouvé ainsi — 234°,5 pour la température critique de l'hydrogène et — 243°,5 pour le point d'é-

bullition de ce gaz. Comme vérification, il a appliqué la même méthode à l'oxygène et a retrouvé, à 1° près, les températures d'ébullition sous différentes pressions qu'il avait déjà obtenues à l'aide du thermomètre à hydrogène.

Enfin, tout récemment (1898), M. Dewar, après d'importantes recherches sur l'air liquide, décrites plus haut, a pu également liquéfier l'hydrogène. Ce gaz, comprimé à 180 atmosphères dans un récipient d'acier A, qui peut en fournir 300 à 400 litres par minute, traverse successivement deux serpentins placés dans des récipients B et C à

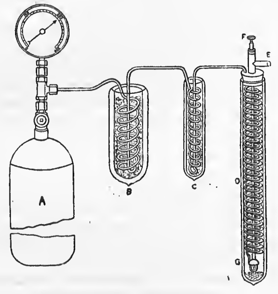


Fig. 12. — Appareil de M. Dewar pour la liquéfaction de l'hydrogène.

double paroi qui contiennent, le premier de l'acide carbonique solide bien tassé, le second de l'air liquide (*fig. 12*). Ainsi refroidi à — 205°, il passe enfin dans le serpentin D où se produit la détente, et qui est lui-même contenu dans un tube à double paroi plongeant dans l'air liquide. Au bout de quelques minutes, l'hydrogène coule en gouttelettes qui se rassemblent au fond du vase. Dans une première expérience, on put recueillir, en cinq minutes environ, 20 cm³ d'un liquide clair et incolore, dont le ménis-

que est aussi bien défini que celui de l'air liquéfié. Le rendement en liquide fut environ de 1 o/o du gaz.

L'hydrogène liquide est très réfringent et très dispersif, et ne montre aucun spectre d'absorption ; sa densité est voisine de 0,07. La température d'ébullition n'a pu être déterminée, mais elle est certainement très basse. Il n'y a pas lieu, dit M. Ch.-Ed. Guillaume, d'être surpris qu'il ne possède pas l'éclat métallique. « Depuis que nous connaissons mieux le spectre hors de sa partie visible, nous savons que rien n'est plus variable que l'éclat d'un corps, sa transparence ou son pouvoir réfléchissant, suivant les radiations auxquelles ces qualités sont rapportées. Dans une certaine région de l'infrarouge. le quartz,le sel gemme, et beaucoup d'autres cristaux, possèdent un pouvoir réfléchisssant qui leur donne un éclat comparable à celui des métaux, au point de vue spécial de ces radiations. L'absence de cet aspect particulier dans l'hydrogène examiné *dans le spectre visible* ne diminue donc en rien la qualité de métal que lui attribuent les chimistes.»

L'hydrogène liquide est à une température assez basse pour permettre de liquéfier l'hélium et de solidifier l'air. Un tampon de coton, imbibé de ce corps, se montre assez fortement magnétique ; cet effet n'est pas dû à l'hydrogène, comme l'on pourrait le croire, mais à l'oxygène qui se congèle à la surface du coton.

Lorsqu'on fait évaporer de l'hydrogène liquide, on voit se produire au milieu du vase, pendant toute la durée de la vaporisation, « un nuage d'air solide, qui s'accumule dans le fond sous forme d'un dépôt blanc ; lorsque tout l'hydrogène s'est évaporé, ce précipité blanc, cet air solide, devient liquide, puis disparaît à son tour.»

CHAPITRE IV

RECHERCHES DIVERSES SUR LA LIQUÉFACTION DE QUELQUES GAZ

Liquéfaction de l'acétylène. — On voit que la liquéfaction des gaz permanents a exigé une assez longue période, environ 20 ans, depuis le mois de décembre 1877 jusqu'à l'année dernière; pendant ce temps, on a pu aussi transformer en liquides quelques autres gaz.

Signalons d'abord l'acétylène, le premier gaz que M. Cailletet liquéfia, en décembre 1877, dans l'appareil décrit plus haut (*fig. 4*); en le comprimant à 83 atmosphères à la température de 18°, il le vit se changer en un liquide incolore et très mobile. C'est en observant l'effet de la détente sur l'acétylène qu'il fut amené à s'occuper des gaz permanents.

Liquéfaction de l'ozone. — Quelques années après (1882), MM. Hautefeuille et Chappuis liquéfièrent l'ozone en se servant des appareils installés à l'Ecole Normale par M. Cailletet. L'éprouvette de l'appareil, terminée par un tube capillaire recourbé comme sur la figure 7, était remplie d'un mélange d'oxygène et d'ozone, qu'on soumettait à une pression de 125 atmosphères; la branche recourbée était refroidie au-dessous de — 100° par un jet d'acétylène liquide. Si le mélange gazeux ne contient pas plus de 10 o/o d'ozone en poids, il ne présente pas de coloration sensible dans la branche ascendante, tandis qu'on observe une teinte bleue très caractérisée dans toute la

portion refroidie. En l'absence d'un ménisque bien net, les auteurs ont attribué cette coloration à un liquide mixte formé d'ozone et d'oxygène. Par la détente, le tube se décolore instantanément, mais il reste, dans la partie effilée qui le termine, une goutte liquide d'un bleu indigo foncé; l'ozone contenu dans le mélange est presque totalement condensé, car une nouvelle compression ne fait plus apparaître de coloration appréciable. Une fois liquéfié, l'ozone peut être conservé dans cet état près de 30 minutes sous une pression de 75 atmosphères; sa vaporisation n'est pas très rapide, même sous la pression atmosphérique.

Quelques années après (1889), M. Olszewski a constaté qu'on n'obtient pas de liquide en refroidissant l'oxygène ozonisé à — 150° sous la pression atmosphérique; il faut abaisser la température jusqu'à — 181°, 4, dans l'oxygène bouillant: dans ces conditions, l'oxygène s'échappe et l'ozone se transforme en un liquide bleu, transparent sous une faible épaisseur, opaque sous une épaisseur plus considérable. On peut ensuite réchauffer ce liquide jusqu'à — 106°, température à laquelle il paraît bouillir sous la pression atmosphérique. M. Olszewski a constaté que l'ozone liquide détone, même à basse température, un contact d'une trace d'éthylène.

Tout récemment, M. Troost a entrepris de mesurer plus exactement la température d'ébullition de l'ozone. La température était donnée par un système de deux couples thermo-électriques fer-constantan, placés en opposition et reliés avec un galvanomètre Deprez-d'Arsonval. Une des soudures était maintenue dans la glace. L'appareil avait été comparé avec le thermomètre à hydrogène pour diverses températures comprises entre 0° et — 200° et indiquait les températures à moins d'un demi-degré près.

L'ozone prenait naissance dans un ozoniseur de M. Berthelot, maintenu à — 79° environ par un mélange d'acide carbonique solide et de chlorure de méthyle; cet appareil communiquait avec un tube vertical, dont la partie inférieure était immergée dans un bain d'oxygène liquide,

placé lui-même dans un récipient à enveloppe vide d'air.

L'ozone se liquéfiait dans ce tube, avant d'arriver à la partie entourée d'oxygène liquide, et à peu près à 2 cm au-dessus du niveau de ce bain, par le refroidissement dû à l'oxygène gaseux: il se rassemblait en goutelettes d'apparence huileuse, ne mouillant pas le verre, et tombait au fond du tube, où l'on avait placé d'avance une des soudures thermo-électriques. Pour mesurer la température d'ébullition, on abaissait le bain d'oxygène liquide de manière à amener sa surface libre à plus de 3 cm au-dessous de l'extrémité inférieure du tube renfermant l'ozone. La température d'ébullition, indiquée par une déviation stationnaire du galvanomètre, est de — 119°. On a trouvé le même nombre en opérant avec des quantités différentes de liquide.

L'oxygène liquide était fourni par un appareil construit d'après les indications de M. Dewar et utilisant l'oxygène comprimé du commerce (voy. page 25).

Liquéfaction du fluor. — Les propriétés physiques d'un grand nombre de composés fluorés, minéraux et organiques, indiquent que le fluor ne doit se liquéfier qu'à une température très basse. M. Moissan avait déjà montré, en 1891, qu'il ne change pas d'état à — 95°, sous la pression ordinaire ; cependant, MM. Moissan et Dewar sont parvenus à le liquéfier en 1897.

Le gaz était préparé par l'électrolyse du fluorure de potassium, en solution dans l'acide fluorhydrique anhydre ; il était débarrassé des vapeurs de cet acide par son passage dans un petit serpentin de platine, refroidi par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, puis dans deux tubes de même métal remplis de fluorure de sodium bien sec. L'appareil à liquéfaction se composait d'un petit cylindre de verre mince, à la partie supérieure duquel était soudé un tube de platine contenant, suivant son axe, un autre tube plus petit, de même métal. Le gaz à liquéfier arrivait par l'espace annulaire, passait dans l'ampoule de verre et s'échappait par le tube intérieur.

L'appareil étant refroidi à — 183° par l'ébullition tran-

quille de l'oxygène, le fluor passe dans l'ampoule sans se liquéfier, mais il a perdu la propriété d'attaquer le verre. Si l'on fait le vide au-dessus de l'oxygène, la liquéfaction se produit pour une diminution de pression de 32,5 cm de mercure. Le même résultat s'obtient dans l'air liquide récemment préparé, bouillant sous la pression atmosphérique. On conclut de ces deux expériences que la température d'ébullition du fluor est de — 187°.

Le fluor liquide a été refroidi à — 210° sans présenter trace de solidification. C'est un corps jaune clair, possédant une grande mobilité. Sa couleur rappelle bien la teinte du fluor vu sous une épaisseur de 1 m. La densité de ce liquide a été mesurée en le mettant en contact avec des corps de densité bien connue : elle est très voisine de celle de l'ambre; on a adopté 1,14.

Liquéfié, le fluor perd une grande partie de son activité chimique. Nous avons vu qu'il n'attaque plus le verre. A — 210°, il est sans action sur l'oxygène sec, l'eau et le mercure, mais il se combine encore à l'hydrogène avec un grand dégagement de chaleur et de lumière; il décompose aussi la benzine et l'essence de térébenthine avec incandescence.

Liquéfaction de l'argon. — L'argon, le nouveau gaz composant de l'air, découvert par lord Rayleigh et M. Ramsay, au commencement de l'année 1897, a été liquéfié aussitôt par M. Olszewski, à l'aide de l'appareil Cailletet. Les indications du manomètre ont été comparées avec celles du manomètre à mercure; les températures étaient mesurées avec un thermomètre à hydrogène. L'argon se condense aisément dans l'éthylène liquide, à — 128°,6, sous la pression de 38 atmosphères. Si l'on élève légèrement la température, le ménisque devient de moins en moins distinct et disparaît à la température critique, qui a été fixée à — 121°, d'après la moyenne de sept expériences. La pression critique est de 50,6 atmosphères.

L'auteur a mesuré également les tensions maxima de la vapeur d'argon à des températures plus basses; il a

trouvé :

Température	Pression
— 129°,6	35,8 atm.
— 135°,1	29,0
— 139°,1	23,7

Placé dans l'oxygène bouillant sous la pression atmosphérique, à — 182°,7, l'argon ne se liquéfie pas, même quand on augmente sa pression de 1/4 d'atmosphère, ce qui prouve que son point d'ébullition est inférieur à celui de ce gaz. Le changement d'état s'est produit seulement — à 187° : en ramenant le liquide à la pression atmosphérique, on a pu déterminer sa température d'ébullition, qui est de — 186°,9, sous la pression de 740,5 mm. La densité du liquide est alors 1,5 environ ; elle est donc beaucoup plus forte que celle de l'oxygène. A — 191°, l'argon se solidifie en une masse cristalline ressemblant à la glace ; à une température plus basse, il devient blanc et opaque; il fond à — 189°,6.

Liquéfaction de l'hélium. — On sait qu'un autre corps nouveau, déjà entrevu dans l'atmosphère solaire, l'hélium, a été retrouvé avec l'argon dans la clévéite, minéral rare contenant un uranate complexe de thorium, d'uranium et de plomb, ainsi que dans quelques autres minerais renfermant tous de l'uranium, de l'yttrium et du thorium.

M. Olszewski a essayé de liquéfier ce nouveau gaz en 1896, et, bien qu'il n'y ait pas réussi, il est arrivé cependant à des résultats très intéressants. Le tube capillaire, recourbé, de l'appareil Cailletet plongeait dans l'air liquide à — 220° (pression 1 cm de mercure). L'hélium ainsi refroidi fut comprimé à 140 atmosphères, puis détendu jusqu'à 20, sans qu'on pût y observer la moindre trace de brouillard. D'après la formule donnée plus haut (page 14), la température était ainsi abaissée à — 264° environ. L'hélium est donc beaucoup plus difficile à liquéfier que l'hydrogène, dont le point critique est à peu près à — 234°,5. M. Olszewski a utilisé cette propriété pour construire un thermomètre à hélium qu'il a comparé avec le thermo-

mètre à hydrogène, en déterminant les températures d'ébullition de l'oxygène sous des pressions de plus en plus faibles. Les deux appareils marchant d'accord à $0°,1$ près, l'auteur en conclut que le thermomètre à hydrogène peut être employé jusqu'au voisinage du point critique de ce corps.

M. Devvar a été plus heureux : il est parvenu à liquéfier l'hélium. Comme il ne pouvait pas, vu la rareté de ce gaz, lui appliquer la méthode de détente continue qu'il avait employée pour l'hydrogène, il s'est contenté de le refroidir au moyen de ce dernier gaz liquéfié. « Ayant un échantillon d'hélium purifié extrait du gaz de Bath et scellé dans un petit ballon terminé par un tube étroit, ce dernier fut placé dans l'hydrogène liquide : on vit alors un liquide distinct se condenser. D'après ce résultat, il semble qu'il n'y a pas une grande différence entre les points d'ébullition de l'hélium et de l'hydrogène. »

CHAPITRE V

DENSITÉ DES GAZ LIQUÉFIÉS

Premières expériences. — Depuis que l'on est parvenu à liquéfier les gaz, un grand nombre d'expérimentateurs ont mesuré la densité des liquides ainsi obtenus. Faraday, Thilorier, Bussy, Andréef, peuvent être cités parmi les premiers qui s'occupèrent de cette question ; mais la difficulté qu'on éprouve à manier ces liquides sous de fortes pressions empêcha ces expérimentateurs d'obtenir des résultats un peu précis.

Deux méthodes ont été utilisées tout d'abord. La première, qui parait due à Davis Guilbert, a été surtout employée par Faraday en 1823 : on introduit d'avance dans le récipient une série de boules de verre lestées respectivement de manière à pouvoir flotter sur des liquides de plus en plus denses : on a ainsi deux limites entre lesquelles est contenue la densité. L'influence de la pression sur les boules rend évidemment les résultats trop faibles. L'autre méthode consiste à comparer le volume du gaz et celui du liquide qui lui a donné naissance : elle a été reprise plus récemment et appliquée à l'oxygène et à l'azote liquides, en 1886, par Wroblewski.

M. Ansdell a employé au contraire un procédé différent et mesuré le volume occupé, à l'état liquide, par un poids connu de gaz : il a opéré sur l'acide chlohydrique et l'acétylène et trouvé pour le premier 0,854 à 10°, 5 et pour le second 0,450 à 0°. M. Bleekrode a repris ce procédé pour quelques gaz, dans une étude sur la réfraction des gaz liquéfiés, et a trouvé notamment pour l'éthylène 0,361 à 6°.

En 1859, Andréef avail adopté une méthode susceptible de précision, et qui consiste à observer la dilatation du gaz liquéfié dans un tube thermomêtrique ; mais il calculait la densité de la vapeur saturée au moyen des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, ce qui donne des résultats trop grands, absolument inacceptables pour les gaz ayant une tension de vapeur considérable. Il étudia ainsi quatre gaz, l'anhydride sulfureux, l'ammoniaque, l'acide carbonique et le protoxyde d'azote.

Densité des gaz permanents à l'état liquide. — Dès qu'on eut liquéfié les gaz permanents, on chercha aussi à déterminer leur densité sous l'état liquide. De considérations théoriques relatives à ce qu'il appelait le *volume atomique* (quotient du poids atomique par la densité), Dumas avait conclu que la densité de l'oxygène liquide doit être voisine de 1.

Pour vérifier cette prévision, M. Pictet mesurait approximativement le poids d'oxygène liquéfié dans son appareil et le volume occupé par ce liquide : il trouvait 44,502 g pour le premier nombre et 45,467 pour le second, ce qui donnait pour la densité

$$\frac{44{,}502}{45{,}457} = 0{,}9787$$

Une autre méthode de calcul, dont le principe est quelque peu différent, a donné 0,9883.

Ces nombres confirmeraient d'une façon remarquable les prévisions de Dumas ; malheureusement, M. Offret a relevé dans les calculs un certain nombre de fautes et montré que la première méthode, qui s'appuie sur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, est inacceptable ; la seconde, en simplifiant et rectifiant les calculs, donne 0,840.

D'un autre côté, MM. Cailletet et Hautefeuille ont mesuré la densité de liquides mixtes contenant de l'oxygène. Ainsi, avec un mélange de 1 partie en poids d'oxygène pour 10 d'acide carbonique (1 vol. d'oxygène gazeux pour 7 d'acide carbonique environ), ils ont trouvé :

Température	Pression	Densité
0°	200 atm.	0,58
»	275	0,65
»	300	0,70
— 23°	200	0,84
»	275	0,88
»	300	0,89

En opérant sur un mélange de protoxyde d'azote et d'oxygène, on a obtenu 0,65 à 0° et 0,94 à — 23°.

La même méthode à été appliquée à l'azote et à l'hydrogène; elle a donné, à 0°, suivant la pression, 0,37 à 0,41 pour l'azote et 0,025 à 0,026 pour l'hydrogène.

Expériences de Wroblewski. — Ce physicien s'est occupé à son tour de la même question: pour cela, il avait gradué et calibré le tube capillaire de son appareil et mesuré le volume total du réservoir, qui était primitivement rempli de gaz à une température déterminée et sous la pression atmosphérique : il connaissait donc le poids de l'oxygène contenu dans l'appareil. Après la compression, l'oxygène liquide remplissait la partie du tube capillaire recourbée verticalement jusqu'à 2 cm du haut, et le mercure arrivait à la courbure. L'oxygène n'était donc pas complètement liquéfié et le quotient de son poids total par le volume du liquide, soit 0,94, ne donne qu'une limite supérieure de la densité.

Pour avoir une valeur plus approchée, Wroblewski remarque que la tension maxima de l'oxygène à — 130° est voisine de celle de l'anhydride carbonique ou du proxyde d'azote à 0°. Donc, si l'on fait une autre opération semblable avec le gaz carbonique à 0°, en faisant avancer le mercure jusqu'au même point, on peut admettre que le rapport du poids liquéfié au poids total est le même que dans le premier cas, et l'on a, en appelant p_1 et p_2 les poids introduits, v_1 et v_2 les volumes des deux liquides, d_1 et d_2 leurs densités:

$$\frac{v_1 \ d_1}{p_1} = \frac{v_2 \ d_2}{p_2}$$

Or $d_2 = 0,9471$, d'après Andréef. Les mesures faites avec

deux tubes, d'ailleurs peu différents l'un et l'autre, ont donné pour la densité de l'oxygène 0,89. Du reste, l'auteur n'indique pas le rapport des volumes de l'oxygène gazeux et de l'oxygène liquéfié. Il montre d'ailleurs que, en partant de 0,84, on peut refaire en sens inverse le calcul de M. Pictet et trouver des résultats concordants; mais cette vérification est plus apparente que réelle et les erreurs relevées par M. Offret lui enlèvent tout intérêt.

Wroblewski a enfin mesuré la densité de l'oxygène, de l'azote et de l'air liquides par un procédé analogue à celui du flacon, c'est-à-dire en mesurant le gaz qui, après avoir été liquéfié, remplissait un réservoir d'un volume connu. Au moyen d'appareils construits dans ce but, il a pu opérer aussi bien sous de hautes pressions, à des températures voisines du point critique, que dans le vide, aux températures les plus basses que puisse fournir l'évaporation de l'oxygène et de l'azote liquides. Il a représenté l'ensemble de ses recherches sur l'oxygène par la formule

$$d = 1{,}212 + 0{,}00428\,T - 0{,}000052\,T^2,$$

T étant la température absolue. Cette formule peut être appliquée depuis la température critique, — 118°, où la densité est 0,6, jusqu'à — 200°, où elle atteint 1,24 sous la pression de 0,02 m.

Pour l'azote, la densité varie de 0,44, dans le voisinage du point critique, à 0,9 pour le voisinage du point de solidification — 203°.

Quant à l'air atmosphérique, sa composition changeant à chaque instant, on n'a pu déterminer sa densité que dans des conditions ne s'éloignant pas trop de l'état critique. Elle ne diffère pas de celle qu'on peut calculer par la règle des mélanges : ainsi, cette règle indique 0,6 à — 146°,6 et sous la pression de 45 atmosphères, et l'expérience donne 0,59.

Expériences de M. Olszewski. — M. Olszewski a déterminé aussi la densité de l'oxygène liquéfié par une méthode semblable à la précédente. Un petit réservoir de

verre, de 1,4 cm ^{3}, était rempli de ce liquide, refroidi à — 139° par la vaporisation de l'éthylène liquéfié et maintenu à la pression de 40 atmosphères. On laissait ensuite l'oxygène reprendre la forme gazeuze et l'on mesurait son volume dans une cloche graduée, d'où son poids. On a trouvé 0,8787 à — 139°,13. Le coëfficient de dilatation, mesuré en même temps, est de 0,01706.

Enfin, tout dernièrement (1897), les densités de l'oxygène et de l'air liquides ont été de nouveau étudiées par M. Dewar, qui faisait, avec une vingtaine de substances différentes, des pesées hydrostatiques au sein du gaz liquéfié contenu dans un vase argenté et à double paroi vide. Pour l'oxygène liquide, en tenant compte de la variation de volume du solide pesé, il a obtenu en moyenne 1,1378, à la température de — 183°. Pour l'air liquide, on a trouvé 0,910, tandis que la densité de l'azote à son point d'ébullition est 0.850; mais on ne peut attacher une grande importance au nombre trouvé pour l'air, car la composition du liquide varie sans cesse par suite de l'évaporation de l'azote.

A B

Fig. 13. — Tube en O de MM. Cailletet et Mathias.

Recherches de MM. Cailletet et Mathias. — D'un autre côté, M. Cailletet a repris, en 1886, en collaboration avec M. Mathias, l'étude des gaz non permanents à l'état liquide ; ces savants ont choisi la méthode des vases communiquants, qui a été employée souvent, et en particulier par M. Amat, pour la mesure rapide de la densité des liquides ordinaires. Un bloc d'acier, plus grand que celui de l'appareil ordinaire de M. Cailletet, renferme un réservoir en verre, d'environ 600 cm ^{3}, relié avec un tube de même substance, en forme d'O, de 50 cm de hauteur *(fig. 13)* : les deux branches verticales du tube sont divisées en millimètres et la courbure inférieure contient un peu de mercure. L'une des branches étant refroidie, le gaz qui remplit l'appareil s'y liquéfie

lorsqu'on le comprime ; on a soin de condenser aussi un peu de liquide dans la seconde branche, pour n'avoir pas à s'occuper de la capillarité.

Si l'on appelle h la différence des hauteurs du liquide condensé dans les deux branches et x la densité de ce liquide, h' et d' la dénivellation du mercure et sa densité, et d la densité de la vapeur saturante à la température de l'expérience, on a

$$(1)\ h\,x = h'\,d' + (h - h')\,d$$

D'où x.

Cette méthode permet de faire un nombre quelconque d'expériences avec la même masse de gaz ; mais elle exige la connaissance de la densite d de la vapeur saturée. Pour mesurer cette densité, ou adaptait à l'appareil de M. Cailletet un réservoir en verre de 60 cm^3, ouvert à la partie inférieure et muni à l'autre extrémité d'un tube épais exactement jaugé. Ce tube étant maintenu à une température constante, on liquéfie par pression une partie du gaz contenu dans le réservoir : on diminue ensuite la pression avec une grande lenteur jusqu'à ce que la dernière goutte du liquide disparaisse et l'on mesure, avec une lunette, le volume occupé par la vapeur ; on a mesuré en outre le volume du gaz sous la pression atmosphérique, ce qui permet de calculer son poids.

La densité de la vapeur saturante de protoxyde d'azote. entre $-28°$ et $+34°$, peut être représentée par la formule

$$d = 0{,}5099 - 0{,}00361\,t - 0{,}0714\sqrt{36{,}4 - t}$$

Des formules analogues ont été trouvées pour l'éthylène et pour l'anhydride carbonique.

A l'aide de ces résultats, on calcule ensuite, avec la formule (1), la densité du gaz liquéfié. Ainsi, la densité du protoxyde d'azote liquide, entre $-20°{,}06$ et $+34°$, est donnée par

$$x = 0{,}342 + 0{,}00166\,t + 0{,}0922\sqrt{36{,}4 - t}$$

On a de même, pour l'anhydride carbonique liquide, entre — 34° et + 22°.

$$x = 0{,}350 + 0{,}0035\, t + 0{,}101 \sqrt{31 - t}$$

Pour l'éthylène, on n'a pu faire qu'un petit nombre de mesures, à cause de son extrême mobilité.

Avec le même appareil, ces expérimentateurs ont étudié ensuite le gaz sulfureux, dont le point critique est très élevé, 156° environ. Ils ont employé en outre, dans ce cas, la méthode thermométrique, déjà utilisée par Is. Pierre, par Andréef et par Drion pour l'étude de la dilatation de ce corps. Les nombres obtenus sont compris entre ceux d'Andréef et ceux de Drion. A l'aide des densités, on a calculé la dilatation.

Expériences de M. Amagat. — La méthode employée par MM. Cailletet et Mathias, dans le travail que nous venons d'analyser, pour obtenir la densité de la vapeur saturante, a été examinée, en 1892, par M. Amagat. Ce physicien a reconnu qu'il est extrêmement difficile de saisir avec certitude le moment exact de l'apparition ou de la disparition du liquide; en outre, il suffit d'une trace d'air absolument insignifiante pour retarder beaucoup le point de liquéfaction totale, qui correspond toujours à une pression notablement supérieure à la tension maxima. Pour se mettre complètement à l'abri des retards relatifs aux changements d'état, il importe de n'opérer que sur des corps en équilibre normal. Pour cela, M. Amagat liquéfie d'abord une partie du gaz, de sorte que le volume du liquide soit par exemple le dixième de celui de la vapeur, et lit ces deux volumes lorsque l'équilibre est parfaitement établi. On liquéfie alors une nouvelle quantité de gaz, de manière à tripler ou quadrupler le volume du liquide, et l'on mesure de même les nouveaux volumes.

Soient v et v' l'augmentation du volume de liquide et la diminution du volume de vapeur quand on passe du premier équilibre au second, D et D' les densités absolues du corps sous les deux états.

$$v\, D = v'\, D'$$

Si V et V' sont les volumes du liquide et de la vapeur pendant l'un des deux équilibres et P la masse du gaz sur lequel on opère,

$$V\,D + V'\,D' = P$$

De ces équations on tire D et D'. On obtient donc à la fois la densité absolue de la vapeur saturante et celle du liquide.

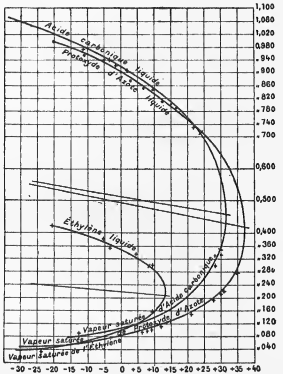


Fig. 14. — Courbes de densités.

La représentation graphique des expériences de MM. Cailletet et Mathias et de celles de M. Amagat présente des résultats intéressants.

Si l'on porte en abscisses les températures et en ordonnées les densités absolues d'un corps sous les deux états, liquide et vapeur (*fig. 14*), les deux courbes se raccordent à la température critique; la densité du liquide est alors égale à celle de la vapeur. L'ensemble constitue donc une

courbe unique, de forme parabolique, mais ayant son sommet beaucoup plus aplati qu'une véritable parabole, ce qui correspond à un rapprochement extrêmement rapide des deux densités. Le lieu des milieux des cordes parallèles à l'axe des ordonnées est une droite, peu inclinée sur l'axe des températures. Ce résultat. indiqué par MM. Cailletet et Mathias, et vérifié pour l'anhydride sulfureux dans un intervalle de 156°, à été confirmé en outre par M. Amagat, en 1892. L'ordonnée de ce diamètre rectiligne qui correspond à la température critique est la densité critique, commune au liquide et à la vapeur. Des expériences de M. Sidney Young, publiées en 1892 et portant sur douze corps de nature diverse et sur des intervalles de température qui atteignent 300 et 325°, ont permis à M. Mathias de vérifier que la forme rectiligne du diamètre est bien rigoureuse et non pas seulement approximative. En outre, on peut déduire de l'équation de van der Waals que la densité du liquide tend vers le triple de la densité critique quand on s'éloigne le plus possible de la température critique.

L'examen des courbes montre aussi que la dilatation du liquide est plus grande que celle du gaz lui-même; cette intéressante propriété est connue depuis longtemps.

CHAPITRE VI

NOUVELLES RECHERCHES SUR LE POINT CRITIQUE

Isothermes d'Andrews. — Depuis les découvertes de Cagniard de la Tour et ' Andrews, de nombreux travaux ont été effectués, soit pour généraliser les phénomènes observés par ces deux physiciens, soit surtout pour vérifier les conséquences qui résultaient de leurs expé-

riences. En raison des difficultés que comportent les recherches de ce genre, les expérimentateurs sont arrivés à des conclusions souvent opposées, ce qui a eu pour effet de compliquer une question qui paraissait d'abord très simple. D'après la théorie d'Andrews, en effet, il existe pour tout corps une température critique, au-dessus de laquelle ce corps ne peut exister qu'à l'état gazeux, quelle que soit la pression. En outre, on peut tirer, de l'étude des courbes qui représentent les expériences de ce physicien, d'autres conclusions intéressantes.

Prenons, par exemple, une masse d'anhydride carbonique égale à l'unité, et portons en abscisses les volumes occupés par cette masse, en ordonnées les pressions correspondantes pour une même température. On obtient ainsi (*fig.* 15) un certain nombre d'isothermes, représentant les expériences effectuées à diverses températures. Au-dessous de 31°,1, les courbes présentent une partie rectiligne telle que A B, qui correspond à la liquéfaction, et dont la longueur diminue à mesure que la température s'élève. A 31°, 1, les deux points A et B se confondent au point d'inflexion C, où la tangente est horizontale. Cette inflexion devient ensuite de moins en moins marquée et disparaît complètement vers 48° ; la courbe obtenue ressemble alors à celle qui représenterait la loi de Mariotte, mais la diminution de volume est cependant plus rapide.

Le point C, où l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente horizontale, est le point critique : la température, la pression et le volume correspondant à ce point sont appelés *température, pression et volume critiques du fluide.*

États fluides intermédiaires. — Si l'on joint par un trait continu les points B, où la liquéfaction commence, et les points A, où elle devient complète, les deux lignes se raccordent en C, en formant une courbe continue, qui présente en ce point une tangente horizontale. Cette courbe divise le plan en deux régions. Dans la partie 1, chaque point correspond à un état où l'anhydride carbo-

nique est en partie liquide et en partie gazeux. Chaque point de la région extérieure 2 représente au contraire un état où toute la masse possède la même forme fluide.

De là résulte une conséquence remarquable. Les extrémités G et L d'une isotherme qui traverse la région 1 correspondent, l'une G à un état où l'acide carbonique est complètement gazeux, l'autre L à un état où il est tout entier liquide. Si l'on suppose que le point figuratif passe de G en L en suivant un chemin tel que G E F L, compris

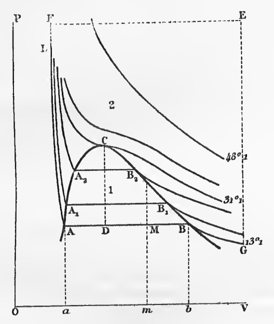


Fig. 15. — Isothermes d'Andrews

tout entier dans la région 2, le corps passe de la forme parfaitement gazeuse à la forme parfaitement liquide par une série d'états où la masse est, à chaque instant, tout entière sous une même forme fluide. Ces états fluides sont donc intermédiaires entre l'état parfaitement gazeux et l'état parfaitement liquide.

Andrews a vérifié l'existence de ces formes intermédiaires. De l'anhydride carbonique, porté à 50°, est comprimé dans un tube de verre de 1 à 150 atmosphères : le

volume du gaz diminue régulièrement sans présenter aucune discontinuité. On refroidit ensuite l'appareil jusqu'à la température ordinaire en maintenant la pression constante : dans ces conditions, on n'obtient aucun changement brusque, ni dans le volume, ni dans les propriétés optiques du fluide, qui conserve une apparence homogène. Mais, lorsqu'il est arrivé à la température ordinaire, si l'on vient à diminuer la pression, l'ébullition qui se produit montre bien que le tube est rempli de liquide.

Les recherches de plusieurs autres savants ont montré que la forme des isothermes observées par Andrews est générale et s'applique à tous les fluides ; en particulier, les expériences de MM. Ramsay et Young ont porté sur douze liquides différents et ont embrassé, pour quelques-uns d'entre eux, un intervalle de 325°.

Influence de la proportion de liquide et de vapeur. — On peut remarquer encore que la position du point figuratif M sur la partie rectiligne AB indique la proportion du liquide et de la vapeur contenus dans le mélange. Les volumes spécifiques v et v' du liquide et de la vapeur à une certaine température, 13°,1 par exemple, sont évidemment représentés par Oa et Ob. En désignant par p et p' les masses de la partie liquide et de la partie gazeuse lorsque le point figuratif est en M, on a

$$p + p' = 1$$

Les volumes de ces deux masses sont vp et $v'p'$, et l'on a, en appelant V le volume total :

$$v\,p + v'\,p' = V$$

On tire de ces équations les valeurs de p et de p' et, en les divisant l'une par l'autre, il vient :

$$\frac{p}{p'} = \frac{v' - V}{V - v} = \frac{m\,b}{m\,a} = \frac{MB}{MA}$$

Cette équation montre que l'aspect du phénomène sera différent suivant la quantité du corps introduite dans le tube. Supposons en effet que le tube contienne à froid peu de liquide et beaucoup de vapeur : le point figuratif sera plus près de B que de A, par exemple en M. Si

l'on échauffe le mélange dans le tube, c'est-à-dire à volume constant, ce point décrit une droite verticale : la proportion de liquide diminue et, lorsque le point figuratif atteint la courbe A C B, le tube est rempli de vapeur. On verrait de même que, si le tube contient primitivement beaucoup de liquide et peu de vapeur, celle-ci disparaît peu à peu, à mesure qu'on élève la température, et, lorsque le point figuratif se trouve sur la courbe A C B, le tube est plein de liquide.

On doit donc, en général, voir le niveau se déplacer et atteindre l'une ou l'autre des extrémités du tube. Pour qu'il en soit autrement, il faut remplir le tube de manière que le point figuratif se trouve exactement en D, sur la verticale du point critique : dans ce cas, on voit le niveau du liquide disparaître à un certain moment, le contenu de l'appareil devenant absolument homogène ; mais il faut pour cela que le tube contienne un poids du corps rigoureusement déterminé d'après ses dimensions.

Effets des causes perturbatrices. — En réalité, cette théorie ne s'applique qu'à un cas idéal et les effets observés diffèrent souvent de ce qu'on pouvait prévoir. Ainsi, si l'on n'agite pas fréquemment le tube dans le bain destiné à l'échauffer, on voit en réalité le niveau du liquide se déplacer fort peu, puis se transformer, à une certaine température, en une couche de transition dont l'épaisseur atteint bientôt plusieurs millimètres, et dans laquelle la densité varie manifestement d'une manière continue. Il s'écoule un temps assez long avant que le tube paraisse rempli d'une matière homogène.

Il n'est pas d'ailleurs indispensable, pour observer ces phénomènes, de se servir d'un tube rempli avec une exactitude parfaite ; le poids de matière peut varier presque du simple au double sans que les résultats se trouvent sensiblement modifiés.

M. Gouy a montré, il est vrai, qu'en agitant fréquemment un tube de Natterer dans son bain et le retournant plusieurs fois bout pour bout avant toute observation, on se rapproche beaucoup du phénomène théorique :

en particulier, on n'observe le niveau jusqu'au point critique que si le poids de matière est contenu entre des limites assez reserrées. Il a montré en outre que, si ces limites ne sont pas absolument confondues, comme cela devrait être dans l'hypothèse d'Andrews, cette anomalie peut s'expliquer par l'influence de la pesanteur.

Hypothèses diverses. — Mais, s'il est possible de se rapprocher du cas théorique, il n'en reste pas moins à expliquer les phénomènes décrits plus haut. Plusieurs hypothèses ont été mises en avant. M. Ramsay en Angleterre et Jamin en France ont supposé que le liquide n'est pas complètement vaporisé à la température critique, bien que sa densité absolue soit égale à celle de sa vapeur saturante. D'après Jamin, le liquide devient soluble dans sa vapeur, ce qui expliquerait l'existence d'une zone de transition, et la loi générale de vaporisation ne serait interrompue à aucun moment par un point critique quelconque.

En 1889, MM. Cailletet et Colardeau ont été amenés, par des expériences très ingénieuses, à admettre qu'à la température de disparition du niveau et à plusieurs degrés au-dessus, il existe encore un liquide et une vapeur présentant des densités différentes, mais susceptibles de se dissoudre l'un dans l'autre en toutes proportions. Cette hypothèse est inadmissible : M. Villard a montré que les expériences de ces physiciens, convenablement interprétées, sont d'accord avec la théorie d'Andrews.

D'un autre côté, M. Zambiasi et M. Battelli, en 1892 et 1893, en opérant avec l'éther, ont trouvé qu'il n'y a qu'une seule densité au point critique, mais ils ont admis que la vaporisation continue aux températures plus élevées, suivant l'hypothèse de Jamin.

Recherches de M. Villard.— M. Villard a étudié d'abord la densité au point critique en se servant de gaz très purs (anhydride carbonique et protoxyde d'azote) ; il a employé un tube en O, comme MM. Cailletet et Colardeau, et un tube en U renversé, avec courbure capillaire, comme M. Battelli. Dans tous les cas, il a constaté l'existence

d'une densité unique. Le résultat obtenu par MM. Cailletet et Colardeau (existence de deux densités différentes au-dessus du point critique) s'explique donc par la présence d'une petite quantité d'impuretés.

En effet, lorsqu'on liquéfie un gaz contenant quelques millièmes d'air en volume, on obtient un liquide renfermant au moins son volume d'air dissous, c'est-à-dire 40 fois plus que n'en contient l'eau ordinaire.

Si l'on vient à chauffer un tube de Natterer contenant un liquide aussi impur, l'air, chassé par l'ébullition, se répartira inégalement dans le tube. Au-dessus du point critique, même si la température est uniforme dans tout l'appareil, le contenu ne sera pas homogène : de là des inégalités notables de condensation par refroidissement, si l'on n'a pas attendu que le mélange soit devenu uniforme par diffusion.

La présence d'une petite quantité d'eau peut amener aussi des perturbations. Mais l'expérience montre que ces causes d'erreur ne sont pas les plus importantes.

Les irrégularités sont dues surtout à l'inégale température des diverses parties de l'appareil, ainsi que l'a montré M. Villard, en 1897, à l'aide d'un tube de Natterer muni de deux thermomètres, un à chaque extrémité. Ces irrégularités de température, qui se produisent nécessairement, à moins qu'on n'agite fréquemment le tube pendant son échauffement, sont dues aux causes suivantes :

1° La masse du liquide à échauffer est, à volume égal, beaucoup plus grande que celle de la vapeur.

2° La vaporisation est, pour le liquide, une cause de refroidissement.

3° La chaleur spécifique du liquide croît avec la température, dépasse celle de l'eau au voisinage du point critique et devient infinie en ce point.

Il suffit d'ailleurs d'observer les génératrices du tube pendant l'échauffement pour constater que la température est sensiblement uniforme, d'une part dans la masse liquide, d'autre part dans la vapeur, tandis que, dans le voisinage du niveau, elle varie au contraire rapidement

avec la hauteur.

On constate de plus, après la disparition du ménisque, que la température n'est pas encore devenue uniforme et qu'elle varie très rapidement dans la région même où se trouvait précédemment la surface de séparation. Ce n'est qu'au bout d'un temps extrêmement long que l'uniformité de température peut être atteinte.

Ces inégalités de température expliquent que l'on puisse observer le point critique avec des tubes très diversement remplis, contrairement à ce qu'indiquent les courbes d'Andrews. En effet, si l'on suppose que le tube, de volume V, soit tout entier à la température critique, le liquide et la vapeur doivent avoir la même densité absolue D, et la masse du corps doit être exactement VD. Si, au contraire, les deux fluides sont à des températures inégales, ils ont des densités différentes d et d', et la masse totale, $v\,d + v'\,d'$, peut présenter un grand nombre de valeurs, suivant le rapport des volumes v *et* v'.

Il résulte encore de l'inégalité des températures que le déplacement du niveau pendant l'échauffement doit être faible. Si la densité moyenne est inférieure à la densité critique, la vapeur occupe plus de la moitié du tube : comme elle se surchauffe et demeure constamment moins dense que si elle était saturée à la température du niveau, le liquide fournit beaucoup moins de vapeur que si la saturation était réalisée, et la dilatation compense en grande partie les effets de la vaporisation. Si la densité moyenne surpasse la densité critique, le niveau doit s'élever par suite de la dilatation et de la condensation des vapeurs ; mais, la vapeur étant surchauffée, la condensation ne se produit pas et l'une des causes de l'élévation du niveau est supprimée.

La formation des stries, au voisinage du point de disparition du niveau, s'explique facilement aussi par ce fait que de très petites différences de température amènent de notables variations de densité. Il n'y a pas lieu de supposer ces stries produites par du liquide devenu miscible avec sa vapeur, car on en obtient de semblables, quoique

moins visibles, avec de l'air rendu suffisamment dense et réfringent par compression à 300 atmosphères et dont la température n'est pas uniforme.

Il est évident que, si l'on agite fréquemment le tube pendant son échauffement, les inégalités de température disparaîtront presque complètement et, avec elles, les phénomènes qui en dépendent. Il en est de même lorsqu'on atteint le point critique par refroidissement.

Les anomalies observées dans les tubes de Natterer sont donc dues principalement à un défaut d'uniformité de la température; la pesanteur produit aussi des effets analogues, mais beaucoup plus faibles. Ces causes d'erreur expliquent suffisamment les phénomènes observés sans qu'il soit nécessaire de recourir à une hypothèse nouvelle.

CHAPITRE VII

LES GAZ LIQUÉFIÉS DANS L'INDUSTRIE

Applications actuelles. — Il y a plus de 75 ans que Faraday a liquéfié les premiers gaz, et il n'en est plus aucun aujourd'hui qu'on ne sache transformer en liquide statique par des procédés de laboratoire ; mais, au point de vue industriel, ces nouveaux liquides n'ont reçu jusqu'ici que peu d'applications. Quelques-uns seulement se trouvent dans le commerce, enfermés dans des tubes d'acier de résistance suffisante.

Le *chlorure de méthyle,* extrait par distillation des vinasses de betteraves (procédé Vincent), est employé comme réfrigérant (machine Vincent) et comme anesthésique : il sert aussi à extraire les parfums des plantes odoriférantes et à transformer le violet de Paris en vert lumière.

L'*anhydride sulfureux*, préparé par l'action du soufre sur l'acide sulfurique (procédé Melsens), est employé par M. Pictet pour la fabrication de la glace. Il est souvent remplacé par le mélange liquéfié d'anhydrides sulfureux et carbonique obtenu par le charbon de bois et l'acide sulfurique. L'acide sulfureux liquide est vendu dans des siphons à eau de Seltz. Il est employé dans les laboratoires et sert en outre de réfrigérant et de désinfectant.

Le froid produit par l'évaporation de l'*ammoniac* liquéfié est utilisé dans les machines à compression de Fixary et dans les machines à affinité de F. Carré et de Rouart frères.

Le *chlore* liquide est dû à l'électrolyse d'une solution de chlorure de magnésium et de chlorure alcalin : il est surtout employé dans les laboratoires.

L'*anhydride carbonique* peut être produit par plusieurs procédés : on se sert quelquefois d'un appareil continu semblable à ceux des laboratoires ; on peut utiliser aussi le gaz qui se dégage des fours à chaux ou qui résulte de la fermentation alcoolique. A l'Ecole de brasserie de Munich, on emploie des cuves fermées hermétiquement : des tuyaux conduisent l'acide carbonique dans un gazomètre ; une pompe l'aspire à travers une colonne desséchante de chlorure de calcium et le refoule dans un laveur à acide sulfurique concentré suivi d'un serpentin entouré d'eau froide. Un autre compresseur reprend ce gaz, le fait passer dans un filtre en coton et l'envoie se liquéfier, sous une pression de 70 atmosphères, dans des bouteilles en fer forgé plongées dans l'eau froide. On obtient 1,5 kg de liquide par hectolitre de bière. L'acide carbonique liquide est vendu en cylindres contenant 2, 4 ou 8 kg de liquide. Il est employé notamment pour la fabrication des boissons gazeuses et pour exercer dans les tonneaux de bière une pression qui fait monter le liquide de la cave à l'étage où on doit le débiter ; il est encore utilisé dans les machines réfrigérantes de Windhausen.

Signalons encore les tentatives faites pour appliquer à

l'éclairage l'*acétylène* liquide, préparé par la réaction de l'eau sur le carbure de calcium. MM. Dickerson et Suckert, M. Pictet ont imaginé des appareils spécialement disposés pour la fabrication de ce gaz liquéfié. Malheureusement ce liquide ne peut pas actuellement être manipulé sans danger. Nous rappellerons à ce propos le récipient de sûreté, imaginé par M. Fournier pour les gaz comprimés ou liquéfiés.

Premiers essais de liquéfaction industrielle des gaz permanents.— Au point de vue de la production du froid, la liquéfaction des gaz permanents, produite par des procédés purements industriels, serait d'un très grand intérêt ; il est évident que, parmi ces corps, c'est l'air atmosphérique, si facile à obtenir, qui devrait être préféré. Mais les perfectionnements apportés jusqu'ici aux appareils de laboratoire consistent à fractionner et faciliter le refroidissement en utilisant tour à tour l'évaporation de deux ou trois liquides de plus en plus volatils. On réalise ainsi une combinaison de deux ou trois machines à froid à évaporation. On comprend sans peine que l'installation et l'emploi de telles machines entraînent des frais et des complications qui les rendent inacceptables pour l'industrie. Il faut, dans ce cas, des procédés plus simples et moins coûteux; la question, étudiée à plusieurs reprises, vient enfin d'être enfin résolue.

Dès 1857, W. Siemens déposait une description provisoire de brevet relative à cette application. « L'invention se rapporte au refroidissement par l'expansion de l'air ou de fluides élastiques. L'air est d'abord comprimé dans un cylindre ou une pompe, ce qui élève sa température : il est ensuite refroidi, à l'état comprimé, puis on le fait détendre dans un cylindre ou dans une machine quelconque disposée à cet effet, ce qui abaisse sa température. L'air ainsi refroidi est conduit dans un échangeur, où il refroidit l'air comprimé qui arrive en sens inverse. Le principe de l'invention consiste à produire un effet accumulé ou un abaissement indéfini de la température.»

Siemens se proposait donc d'employer une machine à air

froid, combinée avec un échangeur dans lequel l'abaissement de température dû à la détente adiabatique du gaz dans le cylindre serait transmis à l'air comprimé destiné à la détente suivante, de manière à abaisser progressivement les températures limites du cycle dans le cylindre de détente.

Ce principe à été repris par plusieurs inventeurs : ainsi, M. Solvay a fait breveter, en 1885, un appareil analogue, « pour la production des températures extrêmes », qui devait « produire du froid pour liquéfier les gaz et spécialement l'air atmosphérique. » M. Hampson a imaginé aussi, en 1895, un appareil dans lequel « le cycle usuel de compression, de refroidissement et d'expansion est modifié en utilisant tout le gaz, après son expansion, pour ramener aussi près que possible de sa propre température le gaz comprimé qui est sur le point de se détendre. »

Il semble bien peu probable que des appareils fondés sur ce principe puissent donner des résultats satisfaisants. En effet, aux basses températures qu'il s'agit d'atteindre, tous les corps étrangers, eau, acide carbonique, résidus de matières lubrifiantes, etc., sont devenus solides : dans ces conditions, la simple manœuvre d'un robinet devient déjà bien difficile ; il est vraisemblable que le fonctionnement d'un cylindre d'expansion avec ses organes de distribution serait à peu près impossible. En outre, on ne pourrait pas assurer au cylindre et à son mécanisme une protection efficace contre le réchauffement. D'ailleurs, M. Solvay disait, en 1895, dans une communication à l'Académie des Sciences : « Le maximum d'abaissement de la température auquel je réussis à arriver ainsi fut de —95°, les causes de déperdition du froid produit l'emportant ensuite sur la puissance de production. »

Machine de Linde. — A la fin de mai 1895, M. Linde a fait connaître une solution simple et économique du problème de la liquéfaction de l'air par grandes quantités.

La machine employée, formée seulement d'un compresseur d'air et de deux échangeurs de température, n'utilise pas d'autre procédé de refroidissement que la détente du

gaz lui-même. Cependant son principe est tout différent de celui de l'appareil de M. Cailletet : dans ce dernier, le gaz, en se dilatant, accomplit un travail extérieur ; dans la machine de M. Linde, il ne se produit au contraire qu'un travail interne. Si l'air était un gaz parfait, suivant exactement les lois de Mariotte et de Joule, une telle détente ne produirait aucune variation de température ; mais, comme il n'en est pas ainsi, on obtient un refroidissement indépendant de l'énergie du jet et donné, d'après Thomson et Joule, par la formule

$$t = 0{,}276\,(p_1 - p_2)\left(\frac{273}{T}\right)^2$$

où $p_1 - p_2$ représente la différence de pression en atmosphères et T la température absolue du gaz.

Le refroidissement est d'abord très faible (un quart de degré par atmosphère), mais on augmente l'effet produit en combinant, comme l'avait proposé Siemens, l'action de plusieurs écoulements successifs. On refroidit ainsi le gaz progressivement jusqu'à ce que sa température soit descendue au-dessous du point critique et que la liquéfaction se produise.

On pourrait craindre que le travail exigé par la compression de l'air prît des proportions démesurées ; mais il faut remarquer que ce travail ne dépend pas de $p_1 - p_2$, mais seulement du rapport $\frac{p_1}{p_2}$, et l'on peut maintenir ce rapport petit, même pour une grande valeur de la différence $p_1 - p_2$, en ne laissant pas le gaz se détendre jusqu'à la pression atmosphérique. Ainsi, en prenant pour p_1 et p_2 220 et 20 atmosphères, on a $\frac{p_1}{p_2} = 11$ et $p_1 - p_2 = 200$.

La figure 16 montre la disposition schématique de l'appareil. L'air est d'abord amené à la pression p_1 par un compresseur C, puis il perd la chaleur gagnée pendant la compression dans un réfrigérant R, où circule un courant d'eau. Si l'on fait alors passer ce gaz dans un robinet de

réglage r, de façon qu'il se détende de p_1 à p_2, le refroidissement t, indiqué par la formule précédente, se produit. Pour transmettre à l'air qui va se détendre l'abaissement de température ainsi obtenu et pour produire par ce moyen un nouveau refroidissement, on a intercalé, entre le robinet r et le réfrigérant R, un échangeur formé de deux tuyaux de cuivre concentriques : l'air comprimé se rend au robinet r par le tube central et le gaz détendu remonte par l'espace annulaire; les deux tuyaux sont en-

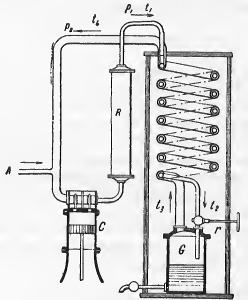


Fig. 16. — Disposition schématique de la machine Linde pour la liquéfaction de l'air.

roulés en spirale et très bien isolés, entre les sphères et à l'extérieur, avec de la laine brute.

Quand l'appareil est en marche, l'air se refroidit de t_1 à t_2 dans le serpentin intérieur, puis de t_2 à t_3 en traversant le robinet de détente ; en passant dans l'espace annulaire, il prend de la chaleur à l'air comprimé et retourne au compresseur à une température t_4, d'autant plus voisine de t_1 que la machine fonctionne mieux. Comme la différence $t_2 - t_3$ est toujours égale à t, les températures s'abaissent graduellement jusqu'à ce que

l'équilibre s'établisse, grâce à la chaleur dégagée par la liquéfaction. Le régime permanent est alors atteint et l'air, à mesure qu'il se liquéfie, se réunit dans le récipient G. Un second compresseur introduit dans le circuit, par A, le gaz nécessaire pour remplacer celui qui s'est liquéfié.

La Société des appareils Linde construit, pour les laboratoires, une machine formée d'un compresseur à deux cylindres et d'un appareil à contre-courant, fondé sur le principe que nous venons d'indiquer et constitué par trois serpentins concentriques en cuivre. L'air se détend

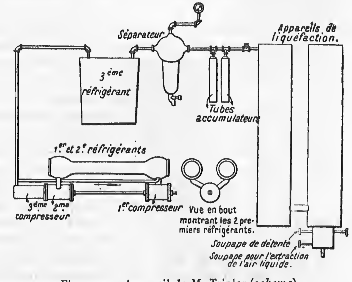


Fig. 17. — Appareil de M. Tripler (*schema*).

de 200 à 16 atmosphères en traversant un premier robinet et retourne par le second serpentin au petit cylindre du compresseur, qui le comprime de nouveau à 200 atmosphères, pour lui faire recommencer le même cycle. Une partie du gaz détendu à 16 atmosphères, 5 o/o environ, se liquéfie lorsque la machine a pris son régime normal ; le reste s'échappe dans l'atmosphère par le troisième serpentin.

On injecte constamment de l'eau dans la conduite d'aspiration du compresseur à basse pression, pour réduire l'influence des espaces nuisibles et pour abaisser la tem-

pérature finale de la compression. Cette eau, ainsi que la vapeur contenue dans l'air aspiré, sont retenues dans un séparateur et dans un serpentin refroidi par un mélange de glace et de chlorure de calcium.

Cette machine produit 1111 cm³ d'air liquide par 3 chevaux-heure.

M. Linde étudie actuellement un appareil de laboratoire qui ne pèsera que 2 kg et qui donnera de l'air liquide 8 à 12 minutes après la mise en marche.

Les machines industrielles fournissent jusqu'à 60 kg d'air liquide par heure.

Appareil de M. Tripler. — Un autre inventeur, M. Tripler, de New-York, liquéfie également l'air par détente et revendique la priorité pour cette méthode, qu'il aurait, d'après *The Iron Age*, fait breveter en Angleterre depuis 1893. L'air, puisé sur le toit de l'édifice, traverse d'abord un laveur (*fig. 17*), qui le purifie et le sature d'humidité, puis un système de trois compresseurs placés en tandem, qui l'amènent successivement à des pressions de 4,7, de 29 et enfin de 145 à 180 kg. Après chacune de ces opérations, il est refroidi par un courant d'eau. Au sortir du dernier réfrigérant, l'air, ramené à la température ambiante, se rend à un séparateur qui lui enlève les poussières, les traces d'huile, etc., puis à des tubes accumulateurs et enfin aux appareils de liquéfaction. Ceux-ci, au nombre de deux, et placés en série, se composent de batteries de tuyaux disposées dans plusieurs cylindres concentriques et terminées par une soupape de détente. L'air à haute pression traverse cette soupape, se trouve ramené, dans la chambre de détente, à une pression voisine de la pression atmosphérique et, ainsi refroidi, suit en sens contraire la surface extérieure des tuyaux. Au bout d'un quart d'heure, on commence à recueillir l'air liquéfié. L'appareil de M. Tripler fournit de 9 à 13 litres de liquide par heure : il paraît un peu plus compliqué que celui de M. Linde.

Appareil de M. Hampson. — Enfin, le Dr Hampson revendique également la priorité pour l'emploi d'une

méthode analogue. Son appareil, breveté le 23 mai 1895, fut essayé à l'usine d'oxygène de Brin, à Londres, le 21 mars 1896.

L'air parcourt successivement trois spirales de cuivre concentriques. Il entre en A (*fig. 19*), sous une pression de 120 atmosphères, pénètre en B dans la spirale extérieure, qui s'enroule dans l'espace annulaire YZ, passe par CD dans la seconde spirale, disposée dans l'espace VX, puis par EF dans la spirale intérieure, entourée d'un manchon de verre où l'on a fait le vide, comme dans les récipients de M. Dewar décrits plus loin. Les deux premiers serpentins sont séparés par une cloison cylindrique verticale; les sphères du troisième sont isolées par une feuille de cuivre plate s'enroulant en hélice. Lorsque le gaz arrive à l'extrémité inférieure du dernier serpentin, il s'échappe, en se détendant brusquement, à travers un petit orifice *h* constitué par des lames en biseau très rapprochées. Ainsi refroidi par la détente, il traverse successivement les compartiments concentriques où sont logées les trois spirales, de H jusqu'en Q, et s'échappe par R. Lorsque le régi-

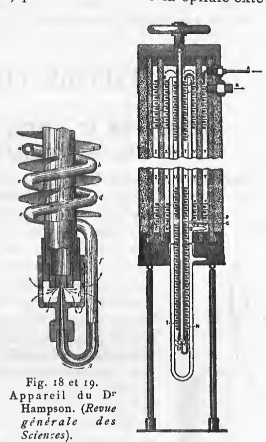


Fig. 18 et 19. Appareil du Dr Hampson. (*Revue générale des Sciences*).

me permanent est établi, le gaz liquéfié se réunit au-dessous de *h*.

La figure 18 montre le détail de l'orifice de détente. L'appareil a 70 cm de hauteur et 17,5 cm de diamètre ; lorsqu'il est suffisamment refroidi, c'est-à-dire après environ une demi-heure, il donne un peu moins de 2 cm³ de gaz liquéfié par minute.

CHAPITRE VIII

CONSERVATION ET USAGES DE L'AIR ET DES GAZ LIQUÉFIÉS

Conservation des gaz liquéfiés. — Lorsqu'on a liquéfié un gaz, il importe de pouvoir le recueillir et le conserver à la pression atmosphérique : il faut pour cela des récipients aussi imperméables que possible à la chaleur. Pendant longtemps, on s'est contenté de placer les gaz liquéfiés (protoxyde d'azote, etc.) dans des récipients à double enveloppe remplie d'air sec. Ce dispositif évite le dépôt de givre qui gênerait les observations et diminue les pouvoirs absorbant et émissif de l'air ; mais le tube intérieur s'échauffe encore par convection. L'emploi du vide donne des résultats bien meilleurs : Dulong et Petit, dans leurs remarquables recherches sur le refroidissement, ont montré en effet qu'un corps placé dans une enceinte vide se refroidit ou se réchauffe 20 à 25 fois plus lentement que dans l'air atmosphérique.

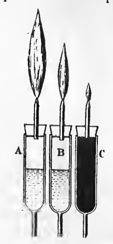


Fig. 20. — Comparaison des récipients pour gaz liquéfiés.

M. d'Arsonval avait déjà conseillé, en 1887, l'emploi de vases à enveloppe vide pour les usages médicaux. M. Dewar se sert, pour l'étude des gaz liquéfiés, de récipients

en verre analogues formés de deux tubes concentriques : dans l'espace annulaire on fait le vide sec à quelques millièmes de millimètre près (vide de Crookes). Lorqu'on n'a pas besoin de conserver la transparence du vase, on obtient encore de meilleurs résultats en argentant les faces en regard des deux enveloppes, pour diminuer leurs pouvoirs émissif et absorbant : avec un tel récipient, un verre de liquide met 4 ou 5 heures à s'évaporer. On peut montrer cette propriété avec trois tubes identiques ABC *(fig. 20)*, dont l'espace annulaire est rempli d'air dans le premier et vide dans les deux autres ; dans le troisième vase, l'enveloppe intérieure est argentée. On met dans les trois récipients des quantités égales d'éthylène liquide, et l'on ferme avec des bouchons munis de tubes effilés identiques, à l'extrémité desquels on enflamme le gaz. Le volume de la flamme est beaucoup plus petit dans le second appareil que dans le premier; il est extrêmement réduit dans le troisième.

Expériences de M. Dewar sur l'air liquide. — L'air liquide est parfaitement transparent, lorsqu'on l'a débarrassé par filtration de l'acide carbonique solide qui s'y trouve mélangé, et légèrement teinté de bleu, à cause de l'oxygène qu'il renferme; à mesure qu'il s'évapore, il s'enrichit en oxygène et prend une couleur plus foncée.

M. Dewar, en soumettant l'air liquéfié à l'action du vide, dans un récipient à double paroi vide, le vit se solidifier sous l'aspect d'une gelée épaisse et transparente ; cette masse, introduite dans un champ magnétique, laisse de l'oxygène liquide se dégager vers les pôles : elle est donc constituée par un mélange d'azote solide et d'oxygène liquide. Le même savant a pu aussi, par l'action de l'air liquide, transformer le bioxyde d'azote en un solide blanc qui donne, par fusion, un liquide incolore.

Expériences de M. Tripler. — D'un autre côté, M. Tripler recueille l'air liquide dans des récipients en étain entourés de feutre où il se conserve également, paraît-il, pendant un temps fort long. Il a pu faire ainsi un grand

nombre d'expériences, et, par une ébullition prolongée, enrichir l'air en oxygène jusqu'à 75 o/o. Projeté sur un morceau de glace, l'air liquide prend l'état sphéroïdal. Pour la même raison, on peut le verser sur la main sans éprouver une sensation bien prononcée, à moins de rendre le contact intime, par exemple en mouillant la peau ; mais il ne se produit encore, dans ce cas, d'après M. d'Arsonval, qu'une brûlure superficielle, car la couche de glace qui se forme aux dépens de l'eau des tissus isole les parties sous-jacentes : aussi peut-on introduire de l'air liquide dans l'estomac sans produire de lésions.

Un morceau de viande, un œuf, deviennent en quelques minutes extrêmement durs, et se cassent en petits fragments sous le choc d'un marteau.

Un vase d'étain, plongé dans l'air liquide jusqu'à ce qu'il en ait pris la température, devient cassant et se brise comme du verre quand on le laisse tomber. Il n'en est pas de même pour le cuivre et le platine, et la résistance du fer à la traction est, au contraire, augmentée. Une balle de caoutchouc devient aussi très cassante. L'ivoire, exposé pendant quelques secondes, au sortir du liquide, à la lumière de l'arc voltaïque et porté ensuite dans une chambre obscure, présente une belle phosphorence. L'alcool et le whiskey sont congelés sans difficulté.

Un jet de vapeur d'eau bouillante, projeté sur le liquide, détermine une violente ébullition : une partie de la vapeur se condense en un nuage épais et le reste de l'eau est transformé presque instantanément en grêlons gros comme des pois, qui flottent dans l'air liquide. Si l'on fait bouillir l'air liquéfié dans le vide, on voit l'air de la chambre se condenser sur les parois du tube.

On fabrique facilement, dans l'air liquide, un cylindre de mercure, de 6 cm^2 de section, qui reste solide 20 ou 30 minutes ; on peut s'en servir comme d'un autre métal, par exemple pour enfoncer un clou, ou mesurer sa résistance à la traction.

Par suite de la disparition graduelle de l'azote, plus volatil que l'oxygène, l'air liquide acquiert les propriétés

comburantes de l'oxygène. Une éponge imprégnée de ce corps fait explosion au contact d'une bougie allumée. Un charbon brûle avec éclat à sa surface, tandis que le gaz carbonique produit se transforme en neige. Si l'on place au milieu d'un tube d'acier épais, ouvert aux deux bouts, un tampon de coton imprégné d'oxygène liquide et qu'on en approche une bougie allumée, il se produit une violente explosion qui déchire le tube.

L'air liquide flotte d'abord sur l'eau, puis, l'azote s'évaporant, l'oxygène liquéfié, de densité 1,124, se divise en gouttes qui tombent dans l'eau ; ces gouttes sont le siège d'une évaporation qui les fait tourbillonner rapidement.

Un tube rempli d'oxygène liquide est attiré, comme le fer, par un pôle d'électro-aimant. Cette expérience, comme une autre rapportée plus haut, montre bien le magnétisme de l'oxygène.

Expériences de M. d'Arsonval. — M. d'Arsonval a étudié l'action de l'air liquide sur les ferments, tantôt en les versant directement dans l'air liquide, tantôt en ne faisant intervenir que la température. Malgré des séjours qui ont varié de 1 à 6 heures, les ferments solubles n'ont subi aucune modification dans leur activité, ni par le froid, ni par l'oxygène condensé. Les microbes pathogènes, tels que le bacille pyocyanique, ont été aussi à peine influencés par un séjour prolongé au contact direct de l'oxygène liquide. L'ozone très concentré n'a pas eu plus d'action sur les toxines et les microbes.

Ces faits paraissent en contradiction avec les expériences de Paul Bert, qui avait trouvé dans l'oxygène comprimé un réactif tuant les ferments figurés, tandis qu'il respectait les ferments solubles. M. d'Arsonval pense que « le froid commence par anesthésier la matière vivante et la fait tomber dans cet état d'indifférence chimique que l'on obtient également par la dessication préalable, lorsqu'on agit sur les rotifères, l'anguillule du blé niellé et les autres animaux dits ressuscitants ». Quoi qu'il en soit, on voit que l'air liquide ne constitue nullement un antiseptique et qu'il n'y a pas lieu de compter

sur les grands froids pour détruire les épidémies d'origine microbienne.

Applications de l'air liquide.—Les machines Linde semblent appelées à se répandre rapidement et l'on trouve déjà, surtout dans les publications étrangères, de nombreuses recherches sur les propriétés des corps aux températures très basses que peut donner l'air liquide. Les résultats obtenus sont parfois tout-à-fait nouveaux et notablement différents de ceux que pouvaient faire prévoir les faits observés à des températures plus hautes.

Ainsi, MM. Fleming et Dewar ont vu que, pour la glace, la glycérine et tous les corps organiques qui présentent, à la température ordinaire, une constante diélectrique énorme, ce coefficient diminue avec la température et n'a plus, au point d'ébullition de l'air liquide, qu'une valeur normale comprise entre 2 et 3. Pour la glace pure, on a les nombres suivants :

Température . . .	— 10°,2	— 63°,8	— 114°,0	— 175°,0	— 206°,0
Const. diélectrique.	67,8	46,8	9,60	2,43	2,43

L'addition de divers sels à l'eau congelée modifie cette constante dans des proportions très variables. De — 40° à — 200°, la constante de la glycérine s'abaisse de 60 à 3,21.

La conductibilité des électrolytes diminue beaucoup avec la température et serait probablement nulle au zéro absolu : à cette température, la constante diélectrique, à ce qu'il semble, s'écarterait peu du carré de l'indice de réfraction ; en même temps, la résistivité électrique tendrait à devenir infinie.

D'après une remarque de Clausius, la résistance des métaux purs devrait au contraire s'annuler au voisinage du zéro absolu. Des expériences récentes de M. Trowbridge et de M. U. Behn semblent indiquer qu'il en serait de même pour la chaleur spécifique de certains métaux. M. Behn a observé en effet que cette grandeur, mesurée entre + 100° et — 182°, décroît très rapidement aux basses températures. de sorte que la courbe figurative semble

passer par une valeur nulle au zéro absolu. Peut-être en sera-t-il encore de même pour d'autres propriétés.

L'air liquide a permis encore de constater la disparition des affinités chimiques aux basses températures: certaines substances phosphorescentes perdent cette propriété, tandis que d'autres substances, comme la paraffine, l'acquièrent dans ces conditions.

M. Dewar a montré, en 1895, l'affaiblissement de la sensibilité des préparations photographiques et la suspension de la phosphorescence aux basses températures fournies par l'air liquide. MM. A. et L. Lumière ont vérifié récemment que ce dernier phénomène se produit à une température d'autant plus basse que la phosphorescence initiale est plus intense, quelle que soit la cause de cette intensité primitive.

MM. Ramsay et Travers, ayant soumis à la distillation fractionnée 800 cm^3 d'air liquide, et retiré l'oxygène, l'azote et l'argon, obtinrent un résidu de 10 cm^3 , dont le spectre d'absorption présenta des raies inconnues : ils constatèrent ainsi la présence d'un nouveau corps simple, appelé *krypton.*

L'air liquide peut être obtenu aujourd'hui à un prix assez bas pour qu'on puisse l'employer à quelques usages industriels, tels que la fabrication des explosifs et l'extraction de l'oxygène.

Si l'on mélange de l'air liquide, ayant perdu par vaporisation une grande partie de son azote, avec du charbon de bois pulvérisé, et qu'on ajoute au mélange un tiers de son poids de coton, on forme une sorte d'éponge, qui peut remplacer la dynamite, mais qui perd ses propriétés au bout de 15 minutes. On est donc obligé de préparer cet explosif sur place, mais on est à l'abri des explosions tardives, des vols de matière, etc. La préparation de 1 kg de cette substance n'exige, d'après M. Linde, que la dépense de 4 à 5 chevaux-heure. Ce procédé, qui a été essayé dans une mine de charbon de Penzberg, près de Munich, va être appliqué au percement du tunnel du Simplon, entre Brigue et Domo d'Ossoda : on a déjà installé, pour

cet usage, deux machines Linde produisant 6 à 7 litres d'air liquide par heure.

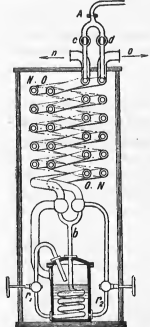


Fig. 21. — Machine Linde pour l'extraction de l'oxygène de l'air.

Extraction de l'oxygène de l'air. — Les expériences de M. Linde l'ont conduit à une application industrielle d'un autre genre, la préparation de l'oxygène. Quand on liquéfie l'air atmosphérique, l'azote et l'oxygène passent simultanément à l'état liquide, quoique le point d'ébullition du premier gaz soit sensiblement plus bas que celui du second; mais, pendant l'évaporation du liquide, l'azote, plus volatil, se dégage le premier, et le liquide s'enrichit en oxygène. M. Linde a imaginé un appareil destiné à préparer ainsi l'oxygène. L'air sous pression est distribué à deux appareils à contre-courant N et O (*fig.21*), descend par les tubes intérieurs, se rassemble en *b*, traverse encore un serpentin placé dans le collecteur et arrive enfin dans ce récipient par un robinet de détente r_1. Là, il se liquéfie en partie, tandis que le reste, formé surtout d'azote, s'échappe en *n*, après avoir traversé l'espace annulaire du serpentin N. Le liquide, réchauffé par le serpentin qu'il entoure, s'évapore partiellement et perd ainsi, par *n*, la plus grande partie de l'azote qu'il contenait encore. Le reste, qui est formé surtout d'oxygène, sort de l'appareil en *o*, après avoir passé dans l'espace annulaire de O, et enlève à l'air comprimé, qui arrive en sens inverse, la chaleur qui lui est nécessaire pour repasser à l'état gazeux et pour équilibrer sa température. Le robinet r_2 permet de régler la sortie du liquide de façon à pouvoir faire varier à volonté son niveau dans le collecteur, et par conséquent la surface active du serpentin, suivant la quantité de cha-

leur nécessaire pour assurer à l'oxygène un certain degré de pureté. Deux robinets *c d* règlent également la division de l'air comprimé, à l'entrée de l'appareil, de manière que la température des deux gaz à la sortie soit égale, et inférieure de quelques degrés seulement à la température initiale de l'air. De cette façon, l'oxygène et l'azote ne quittent l'appareil qu'après lui avoir repris toute la chaleur qu'ils avaient cédée en se refroidissant et se liquéfiant, et la machine n'a à produire que le froid nécessaire pour compenser les pertes dues à l'imperfection des échangeurs et au rayonnement.

Les essais ont démontré qu'on peut obtenir ainsi, par cheval-heure, 1 m^3 d'oxygène à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

En estimant le cheval-heure à 2,5 centimes, avec un moteur à gaz pauvre, le prix actuel du mètre cube d'oxygène serait donc de 2,5 centimes; mais il doit descendre bien au-dessous de cette valeur.

M. Dewar a, dit-on, imaginé un appareil analogue.

Il va sans dire que la même méthode peut s'appliquer à la séparation d'autres mélanges gazeux.

Le gaz très comburant obtenu avec l'appareil précédent est, paraît-il, utilisé par M. Borchers pour fabriquer le carbure de calsium en chauffant directement le mélange de chaux et de charbon, sans faire intervenir l'énergie électrique. Le procédé est à l'essai à l'usine de Néheim, près d'Aix-la-Chapelle, où l'on emploie une machine produisant 50 m^3 d'oxygène pur par jour.

L'oxygène extrait de l'air liquide pourra peut-être s'appliquer encore aux fours à acier Martin, à la navigation sous-marine, aux scaphandres, au vieillissement des eaux-de-vie et à la purification du chloroforme. On a proposé d'employer l'oxygène ainsi produit pour remplacer l'acide nitrique dans les chambres de plomb et l'on a tenté, mais sans succès jusqu'ici, de l'utiliser pour la fabrication du chlore par le procédé Deacon.

Applications de l'hydrogène liquide. — M. Dewar a indiqué aussi une intéressante application de l'hydrogène

liquide. « Les températures absolues d'ébullition de l'hydrogène, de l'oxygène et du chlore sous la pression atmosphérique sont respectivement à 35, 90 et 240 degrés absolus ; en d'autres termes, l'oxygène bout à une température 2,5 fois plus élevée que l'hydrogène. On en conclut que l'hydrogène liquide constitue, pour l'air, un agent réfrigérant du même ordre que ce dernier pour le chlore. Or, à la température de l'oxygène bouillant, le chlore est un solide dur, à 80° au-dessous de sa température de fusion, et possède une pression de vapeur extrêmement faible. Lorsque l'hydrogène liquide congèle l'air contenu dans un tube scellé, on peut prévoir qu'il ne restera plus, dans le tube, de pression d'air appréciable.»

En appliquant en effet, par extrapolation, les formules de Gibbs à la température d'ébullition de l'hydrogène, on trouve pour l'azote une tension de vapeur d'environ 0,001 mm de mercure et, pour l'oxygène, une force élastique vingt fois plus faible ; encore ces valeurs doivent-elles être trop fortes, puisqu'on suppose que l'état liquide se conserve.

L'expérience a vérifié ces prévisions. Un tube, rempli d'air sous la pression admosphérique, est plongé, par son extrémité ouverte, dans un vase à double paroi vide contenant de l'hydrogène liquide ; ce vase est entouré lui-même d'un second récipient analogue plein d'air liquéfié. L'air du tube se rassemble bientôt, à la partie inférieure, en gouttelettes qui ne tardent pas à se congeler, et l'on peut séparer, en la fermant au chalumeau, la partie supérieure, où règne le vide de Crookes. Si l'on a soin de préparer le tube de manière à enlever les gaz condensés sur les parois, on obtient, après l'avoir rempli d'air sec, un vide si complet que l'étincelle électrique refuse de le traverser.

L'hydrogène liquide étant encore très coûteux, on pourrait peut-être, au moins provisoirement, obtenir un vide suffisant pour la plupart des applications en se servant d'air liquide ou en remplissant d'abord les tubes d'un gaz plus facile à condenser.

Constantes des principaux gaz. — Nous donnons ci-dessous, pour terminer, les constantes physiques des principaux gaz, empruntées à divers auteurs :

	POINT critique	PRESSION critique	POINT d'ébullition	POINT DE FUSION et Pression correspondante		DENSITÉ DU LIQUIDE et Température correspondante	
	Degrés	Atmosp.	Degrés	Degrés	Millim.		Degrés
Hydrogène.......	— 234,0	20	— 243,0				
Oxygène.........	— 118,0	50,0	— 181,5			1,124	— 181,4
Azote............	— 146,0	35,0	— 191,4	— 214,0	60	0,885	— 94,4
Argon...........	— 121,0	50,6	— 187,0	— 189,6		env. 1,5	— 187,0
Air...............	— 140,0	39,0	— 191,4			0,933	— 191,4
Bioxyde d'azote...	— 93,5	71,2	— 153,6	— 167,0	138		
Méthane.........	— 82	55	— 164	— 186	80		
Oxyde de carbone.	— 141	35	— 190	— 207	100		
Acide carbonique.	+ 30,9	77	— 79			0,947	0

CONCLUSIONS

On voit, par ce qui précède, que l'étude de la liquéfaction peut être divisée en trois phases successives : la première contient les expériences de Faraday et des autres physiciens qui amenèrent à l'état liquide tous les gaz, sauf les six auxquels on donna le nom de gaz permanents ; ces derniers furent transformés, dans la seconde phase, en brouillards instables par M. Cailletet et par M. Pictet, et obtenus sous forme de liquides stables dans la dernière. Aujourd'hui, tous les gaz connus ont été condensés en liquides susceptibles d'être manipulés à leur point d'ébullition, sous la pression atmosphérique, grâce aux appareils décrits plus haut. La question semble donc complètement résolue au point de vue scientifique. Au point de vue industriel, il n'en est pas de même : les applications des gaz permanents liquéfiés ont été jusqu'ici insignifiantes ; mais, grâce à la méthode actuellement employée, elles paraissent appelées à prendre un grand développement.

D'ailleurs, même dans les laboratoires, les découvertes

récentes permettront d'entreprendre un grand nombre de recherches nouvelles avec l'aide des basses températures qu'on pourra produire. Les résultats déjà obtenus par M. Dewar présentent le plus haut intérêt. Bien que ces faits fussent parfois susceptibles d'être prévus, il y a, comme le fait remarquer M. Ch.-Ed. Guillaume, quelque chose de vraiment émouvant dans la description de ces phénomènes quotidiens transportés aux extrêmes limites des froids connus.

« Les phénomènes que l'on observe maintenant sont de ceux qui prendraient naissance sans aucun artifice à la surface d'un corps céleste situé à une grande distance de toute étoile fixe, et ayant lui-même perdu toute chaleur propre. Dans les faibles fluctuations de la température qui se produisent encore sur la planète Neptune, aux confins du système solaire, là où le soleil n'apparaît plus que comme un sou vu à cent mètres de distance, l'air doit ainsi se liquéfier par instants, puis fondre et revenir à l'état gazeux, produisant la gelée blanche, la rosée, le brouillard. »

L'ébullition tranquille de l'hydrogène liquide a déjà fourni les températures les plus basses qu'on ait pu maintenir pendant quelques instants. En faisant le vide sur ce liquide, on se rapprochera encore du zéro absolu, ce qui ouvrira un champ entièrement nouveau aux recherches scientifiques, car, ainsi que le fait observer M. Dewar, « nul ne peut prédire les propriétés de la matière au voisinage du zéro absolu. »

Il faut remarquer cependant qu'on arrivera ainsi, comme pour les autres gaz, à une limite infranchissable, imposée par les propriétés thermodynamiques du corps sur lequel on opère. Pour descendre plus bas, il faudrait posséder un gaz encore plus volatil que l'hydrogène. L'hélium seul est dans ce cas ; mais sa rareté ne permettra sans doute jamais de l'employer à la production des grands froids. Cette question sera donc arrivée à son terme lorsqu'on aura épuisé toutes les ressources que peut donner l'ébullition de l'hydrogène sous faible pression, à moins qu'on ne vienne à découvrir un nouveau procédé de refroidissement.

Si, pour terminer, nous revenons à la liquéfaction des

gaz, qui fait l'objet principal de cette étude, nous pouvons constater, avec M. Dewar, que les résultats obtenus sont pleinement satisfaisants. « Faraday liquéfia le chlore en 1823 ; soixante ans après, Wroblewski et Olszewski produisirent l'air liquide, et maintenant, après un intervalle de quinze ans, les gaz dits *permanents*, tels que l'hydrogène et l'hélium, se montrent à l'état de liquides statiques. Lorsque l'on considère que la distance qui sépare la liquéfaction de l'air de celle de l'hydrogène est relativement aussi grande, au sens thermodynamique, que celle qui existe entre la liquéfaction du chlore et celle de l'air, le fait que le premier résultat a été obtenu en quatre fois moins de temps que le second prouve l'accroissement considérable de la rapidité du progrès scientifique dans notre temps. »

ERRATUM

PAGE 9, LIGNE 3. *Au lieu de :* avec l'éther, qui en dissout une certaine quantité et rend en outre le contact plus intime, on obtient une température de — 82°.

Lisez : avec l'éther, qui rend le contact plus intime, la température s'abaisse à — 79°, point d'ébullition de la neige carbonique ; avec le chlorure de méthyle, qui, à partir de — 65° environ, dissout la neige carbonique sans dégagement gazeux, on obtient une température de — 85° au moment de la saturation (Villard et Jarry).

BIBLIOGRAPHIE

Cagniard de la Tour. — *Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée.* Ann. de chim. et de phys. (2), XXI, 127 et 178; 1822; et XXII, 410; 1823.

Davy. — *Sur la condensation du gaz acide muriatique en liquide.* Ann. de chim. et de phys. (2), XXIV, 401; 1823.

Faraday. — *Sur la liquéfaction de plusieurs gaz.* Phil. Trans., 160 et 189; 1823. Annals of Phil., new series, V. Ann. de chim. et de phys. (2), XXII, 323; 1823.

— *Sur le chlore fluide et sur la condensation de divers gaz en liquides.* Ann. de chim. et de phys. (2), XXIV, 396 et 403; 1823.

— *Sur l'existence d'une limite passé laquelle les corps n'éprouvent plus d'altération.* Ann. de chim. et de phys. (2), XXXV, 188; 1827.

Thilorier. — *Propriétés de l'acide carbonique liquide.* Ann. de chim. et de phys. (2), LX. 427.

— *Solidification de l'acide carbonique.* Ibid. 432; 1835.

Faraday. — *Lettre à M. Dumas sur la liquéfaction des gaz.* Ann. de chim. et de phys. (3), XIII, 120; 1845.

— *Recherches sur la liquéfaction et la solidification des corps dont l'état habituel est l'état gazeux.* Trans. phil., X, 155; 1845. Ann. de chim. et de phys. (3), XV, 257; 1845.

Natterer. — *Sur la liquéfaction des gaz.* Liebig Ann., LIV, 254; 1845. Pogg. Ann., XCIV. C. R., XIX, 1111; 1853.

Berthelot. — *Sur un procédé simple et sans danger pour démontrer la liquéfaction des gaz et celle de l'acide carbonique en particulier.* Ann. de chim. et de phys. (3), XXX, 237; 1850.

Andréef. — *Recherches sur le poids spécifique et la dilatation par la chaleur de quelques gaz condensés.* Ann. der Chemie und Pharmacie. Ann. de chim. et de phys. (3), LVI, 317; 1859.

Driou et Loir. — *Sur la liquéfaction des gaz.* C. R., L. 1038; 1860.

Th. Andrews. — *Sur la continuité de l'état gazeux et liquide de la matière.* Ann. de chim. et de phys. (4), XXI, 208; 1870. Commun. à la Soc. royale de Londres, le 14 juin 1869.

Melsens. — *Recherches sur les gaz et les liquides condensés par le charbon poreux.* Mém. Acad. roy. Belg., XXIII; 1873. C. R., LXXVI, 385; et LXXVII, 781; 1873.

Th. Andrews. — *Sur les propriétés physiques de la matière à l'état gazeux, sous des conditions variées de température et de pression.* Phil. Mag., janvier 1876.

Cailletet. — *Sur la liquéfaction de l'acétylène.* C. R., LXXXV, 851.

— *Liquéfaction du bioxyde d'azote.* Ibid., 1016.

— *De la condensation de l'oxygène et de l'oxyde de carbone.* Ibid, 1213.

— *Sur la condensation des gaz réputés incoercibles.* Ibid. 1270; 1877.

R. Pictet. — *Expériences sur la liquéfaction de l'oxygène.* C. R., LXXXV, 1214 et 1220.

— *Lettre à M. Dumas sur la disposition qu'il a adoptée pour liquéfier l'oxygène.* Ibid., 1220; 1877.

Cailletet. — *Sur la liquéfaction des gaz.* C. R., LXXXVI, 97; 1878.

— *Recherches sur la liquéfaction des gaz.* Ann. de chim. et de phys. (5), XV, 132; 1878.

R. Pictet. — *Mémoire sur la liquéfaction de l'oxygène, la liquéfaction et la solidification de l'hydrogène, et sur les théories des changements d'état des corps.* Arch. Sc. phys. et natur. de Genève, LXI, 160. Ann. de chim. et de phys. (5), XIII, 145; 1878.

— *Liquéfaction de l'hydrogène.* C. R., LXXXVI, 106; 1878.

Ogier. — *Liquéfaction de l'hydrogène silicié.* C. R., LXXXVII, 236; 1878.

Ansdell. — *Propriétés physiques de l'acétylène liquide.* Proc. Roy. Soc., XXIX, 209; 1879.

— *Sur les constantes physiques de l'acide chlorydrique liquide.* Ibid., XXX, 117; 1880.

Offret. — *Note sur la densité de l'oxygène liquéfié.* Ann. de chim. et de phys. (5), XIX, 271; 1880.

Hautefeuille et Chappuis. — *Sur la liquéfaction de l'ozone et sur sa couleur à l'état gazeux.* C. R., XCI, 522.

— *Sur la liquéfaction de l'ozone en présence de l'acide carbonique et sur sa couleur à l'état liquide.* Ibid., 815; 1880.

Cailletet et Hautefeuille. — *Sur les densités de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote liquéfiés en présence d'un liquide sans action chimique sur ces corps simples.* C. R., XCII, 1086; 1881.

Hautefeuille et Chappuis. — *Sur la liquéfaction de l'ozone.* Journ. de phys. (2), I, 493; C. R., XCIV, 1249; 1882.

Cailletet. — *Sur l'emploi des gaz liquéfiés et en particulier de l'éthylène, pour la production des basses températures.* C. R., XCIV, 1224; 1882.

Cailletet. — *Sur la production des températures très basses au moyen d'appareils continus.* C. R., XCVII, 1115; 1883.

Jamin. — *Sur le point critique des gaz liquéfiables.* C. R., XCVI, 1448; Journ. de phys. (2), II, 389; 1883.

— *Sur la compressibilité et la liquéfaction des gaz.* C. R., XCVII, 10; Journ. de phys. (2), II, 393; 1883.

Wroblewski et Olszewski. — *Sur la liquéfaction de l'oxygène et de l'azote et sur la solidification du sulfure de carbone et de l'alcool.* C. R., XCVI, 1140; 1883.

Cailletet. — *Nouvel appareil pour la liquéfaction des gaz. Emploi des gaz liquéfiés pour la production des basses températures.* Ann. de chim. et de phys. (5), XXIX, 153; 1883.

Cailletet. — *Sur l'emploi du formène pour l'obtention des très basses températures*, C. R., XCVIII, 1565; 1884.

Wroblewski et Olszewski. — *Sur la liquéfaction de l'oxygène, de l'azote et de l'oxyde de carbone.* Ann. der Physik und Chemie, XX, 243; Journ. de phys. (2), II, 485; 1883; Ann. de chim. et de phys. (6), I, 112; 1884.

Wroblewski. — *Sur le poids spécifique de l'oxygène liquide.* Wied. Ann. XX, 80; 1883. Journ. de phys. (2), III, 93; Ann. de chim. et de phys. (6), II, 309; 1884.

Olszewski. — *Mesure de la densité et du coefficient de dilatation de l'oxygène liquide*, C. R. de l'Acad. des Sc. de Vienne, 72; 1884; Journ. de phys. (2), IV, 184; 1885

Amagat. — *Sur la densité limite et le volume atomique des gaz, et en particulier de l'oxygène et de l'hydrogène.* C. R., C, 633; 1885.

Cailletet. — *Nouvel appareil pour la préparation de l'acide carbonique solide.* Journ. de phys. (2), IV, 122.

— *Nouveau procédé pour obtenir la liquéfaction de l'oxygène.* Ibid., 293; 1885.

Wrobleswki. — *Comment l'air a été liquéfié*, Réponse à l'article de M. J. Jamin, Paris, 1885.

— *Emploi de l'oxygène, de l'azote, de l'oxyde de carbone et de l'air atmosphérique bouillants comme réfrigérants*, C. R. de l'Académie des Sc. de Vienne, mars 1885. Journ. de phys. (2), IV, 316; 1885.

— *Sur les phénomènes que présentent les gaz permanents évaporés dans le vide; sur la limite de l'emploi des thermomètres à hydrogène et sur la température que l'on obtient par la détente de l'hydrogène liquéfié.* C. R., C, 969; 1885.

Dewar. — *Sur la liquéfaction de l'oxygène et le point critique des fluides*, Phil. Magaz. (5), XVIII, 210; 1884. Journ. de phys. (2), IV, 321; 1885.

Bleekrode. — *Recherches expérimentales sur la réfraction des gaz liquéfiés* (Mém. présenté à la Soc. Roy. de Londres). Journ. de phys. (2), IV, 109; 1885.

Wroblewski. — *Sur la densité de l'air atmosphérique liquide et de ses composants, et sur le volume atonique de l'oxygène et de l'azote.* C. R., CII, 1010; 1886.

Cailletet et Mathias. — *Recherches sur les densités des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées.* Journ. de phys. (2), V, 549: C. R., CII, 1202; 1886.

— *Recherches sur la densité de l'acide sulfureux à l'état de liquide et de vapeur saturée.* Journ. de phys. (2), VI, 414; 1887.

Th. Andrews. — *Sur les propriétés de la matière à l'état gazeux et à l'état liquide dans diverses conditions de température et de pression.* Phil. Trans., CLXXVIII, 43; Ann. de chimie et de phys. (6), XIII, 411; 1887; Journ. de phys. (2), VII, 168; 1888.

Duhem. — *Sur la liquéfaction de l'acide carbonique en présence de l'air.* Journ. de phys. (2), VII, 158; 1888.

Cailletet et Colardeau. — *Sur l'état de la matière au voisinage du point critique.* C. R., CVIII, 1280. Ann. de chim. et de phys. (6), XVIII, 269. Bull. Soc. de phys.; Journ. de phys. (2), VIII, 389; 1889.

Olszewski. — *Mesure du point d'ébullition de l'ozone et du point de congélation de l'éthylène.* Wied. Ann., XXXVII, 337; Journ. de phys. (2), VIII, 588; 1889.

Mathias. — *Sur la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique au voisinage du point critique.* CIX, 470; 1889.

— *Sur la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés.* Ann. de chim. et de phys. (6), XXI, 69; 1890.

Raveau. — *Sur une propriété des tubes de Natterer.* Bull. Soc. de phys., 213; 1891.

Amagat. — *Nouveau réseau d'isothermes de l'acide carbonique.* C. R., CXIII, 446; 1891.

Cailletet et Colardeau. — *Sur une nouvelle méthode de détermination des températures critiques et, en particulier, de celle de l'eau.* C. R., CXII, 563; 1891.

— *Recherches sur les tensions de la vapeur d'eau saturée jusqu'au point critique et sur la détermination de ce point critique.* C. R., CXII, 1170; 1891. Journ. de phys. (2), X, 333; 1891. Ann. de chim. et de phys. (6), XXV, 519; 1892.

— *Nouvelle méthode de détermination du point critique. Application de cette méthode au cas particulier de l'eau et à la recherche de la loi des tensions de la vapeur d'eau saturée.* Ann. de chim. et de phys. (6), XXV, 519; 1892.

Pellat. — *De la définition et de la détermination du point critique.* Journ. de phys. (3), I, 225; 1892.

Guye.— *Le coefficient critique et le poids moléculaire des corps au point critique.* Ann. de chim. et de phys. (6), XXV, 211, et XXVI, 97; 1892.

Heilborn. — *A propos du coefficient critique.* Ann. de chim. et de phys. (6), XXVII, 352; 1892.

Zambiasi. — *Sur le point critique et les phénomènes qui l'accompagnent.* Atti della R. Acc, dei Lincei, I, 423; 1892; et II, 21; 1893. Journ. de phys. (3), II, 274 et 275; 1893.

Amagat. — *Sur la détermination de la densité des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées. Eléments du point critique de l'acide carbonique.* Journ. de phys. (3), I, 288; C. R., CXIV, 1093 et 1322; Bull. Soc. phys., 230; 1892.

Gouy. — *Effets de la pesanteur sur les fluides au point critique.* C. R., CXV, 720; 1892.

— *Sur quelques phénomènes présentés par les tubes de Natterer.* Ibid, CXVI, 1289; 1893.

A. Battelli. — *Sur l'état de la matière dans le point critique.* Ann. de chim. et de phys. (6), XXIX, 400 ; 1893.

Mathias. — *Sur la densité critique et le théorème des états correspondants.* Bull. Soc. phys., 299 ; 1892. Journ. de phys. (3), II, 5 ; 1893.

— *Sur la chaleur spécifique de l'acide sulfureux liquide*, C. R., CXIX, 404 ; 1894.

P. Villard. - *Sur les propriétés des gaz très purs au voisinage du point critique.* Journ. de phys. (3), III, 441. Bull. Soc. phys., 244 ; 1894.

Olszewski. — *Détermination des points de fusion et d'ébullition de l'argon.* Bull. intern. Acad. Cracovie, Juin 1894, et Wied. Beiblatter, XV, 29.

Chappuis. — *Sur une méthode nouvelle de détermination des températures critiques par l'indice critique.* C. R., CXVIII, 976 : 1894. Journ. de phys. (3), IV, 496 ; 1895.

Natanson. — *Sur la température critique de l'hydrogène.* Bull. de l'Acad. des Sc. de Cracovie, 4 mars 1895. Journ. de phys. (3), IV, 219; 1895.

Villard et Jarry.— *Neige carbonique.* Bull. Soc. de phys., 177; Journ. de phys. (3), IV, 511; 1895.

C.-E. Guillaume. — *Les Températures critiques de l'hydrogène.* La Nature, 23e année, II, 139; 1895.

— *Quelques températures de liquéfaction et de solidification.* La Nature, 23e année, I, 243; 1895.

Gouy. — *Sur les tubes de Natterer.* C. R., CXXI, 201; 1895.

Solvay. — *Sur la production mécanique des températures extrêmes.* C. R., CXXI, 1141; 1895.

Olszewski.— *Évaluation de la température critique et de la température d'ébullition de l'hydrogène.* Wied. Ann., LVI, 133; Journ. de phys. (3), IV, 572; 1895.

Raveau. — *L'argon.* Journ. de phys. (3), IV, 101; 1895.

Dewar. — *Les anomalies dans la liquéfactiou de l'azote.* Rev. des Sciences, VI, 107;

Mathias. — *La liquéfaction de l'hydrogène. Détermination de la température critique et de la température d'ébullition normale de l'hydrogène.* Ibid., 617.

Olszewski.—*La liquéfaction et la solidification de l'argon.* Ibid., 101; 1895.

Liveing et Dewar. — *Sur le spectre d'absorption de l'air liquide.* C. R., CXXI, 162; 1895. Journ. de phys. (3), VI, 164; 1897.

Dewar. — *Liquéfaction de l'air et recherches à basses températures.* Proc. Chem. Soc., n° 158; 1896.

Tilden. — *L'appareil du Dr Hampson pour la liquéfaction de l'air et des gaz.* Rev. des Sciences, VI, 329; 1896.

P. Villard. — *Sur les effets de mirage et les différences de densités qu'on observe dans les tubes de Natterer.* Bull. Soc. de phys., 73; 1896.

Dewar. — *Nouvelles recherches sur l'air liquide.* Royal Inst. of Great Brit., 27 mars 1896. Journ. de phys. (3), VI, 135; 1897.

Fleming et Dewar. — *Sur la constante diélectrique de l'oxygène et de l'air liquides.* Proc. Roy. Soc., LX, 358; 1896. Journ. de phys. (3). VI, 142; 1897.

Olszewski. — *Sur la liquéfaction de l'hélium.* Wied. Ann., LIX, 184; 1896. Journ. de phys. (3), VI, 371; 1897.

Leduc et Sacerdote. — *Constantes critiques de quelques gaz.* C. R., CXXV, 397; 1897.

P. Villard. — *Étude des gaz liquéfiés.* Ann. de chim. et de phys. (7), X, 387; 1897.

Linde. — *Machine pour l'obtention des basses températures, pour la liquéfaction des gaz et la séparation mécanique des mélanges gazeux.* Génie civil, XXXI, 35 et 51; 1897.

Moissan et Dewar. — *Sur la liquéfaction du fluor.* C. R., CXXIV, 1202; 1897.

— *Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor.* C. R., CXXV, 505; 1897.

— *Sur les propriétés du fluor liquide.* Proc. of the Ch. Soc., n° 183; 1897. Journ. de phys. (3), VII, 414; 1898.

Fournier. — *Sur un récipient de sûreté, destiné à contenir les gaz liquéfiés.* C. R., CXXIV, 353; 1897. Journ. de phys. (3), VII, 723; 1898.

Dewar. — *Liquéfaction de l'air et mise en évidence des impuretés.* Proc. Ch. Soc., n° 183; 1897. Journ. de phys. (3), VII, 415; 1898.

Fleming et Dewar. — *Constantes diélectriques d'électrolytes congelés, de la glace pure, de la glycérine, de divers corps organiques, d'oxydes métalliques dissous ou en suspension dans de la glace, à la température de l'air liquide et au-dessus.* Proc. Roy. Soc., LXI, 299, 316, 358, 368; 1897. Journ. de phys. (3), VIII, 58; 1899.

Dewar. — *Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium.* C. R., CXXVI, 1408; Ann. de chim. et de phys. (7), XIV, 145; Journ. de phys. (3), VII, 389; 1898.

D'Arsonval. — *L'air liquide.* C. R., CXXVI, 1683; Bull. de la Soc. de phys., 93; Journ. de phys. (3), VII, 497; 1898.

J. Lefèvre. — *L'air liquide.* Génie civil. XXXIII, 235; 1898.

C.-E. Guillaume.— *L'hydrogène et l'hélium liquéfiés.* La Nature, 26e année, II, 106.

Troost. — *Température d'ébullition de l'ozone liquide.* La Nature, Ibid., 113.

De Parville. — *L'air liquide; la machine Linde au Collège de France.* La Nature, Ibid., 71.

C.-E. Guillaume. — *Liquéfaction des gaz et zéro absolu.* La Nature, Ibid., 130.

Hospitalier. — *La liquéfaction industrielle des gaz.* La Nature, Ibid., 170.

— *L'air liquide industriel.* La Nature, Ibid., 369; 1898.

C.-E. Guillaume. — *La réfrigération par l'hydrogène liquide; les propriétés des corps au voisinage du zéro absolu.* Rev. des Sciences, X, 125; 1899.

U. Behn. — *Sur la chaleur spécifique de quelques métaux aux basses températures.* Wied. Ann., LXVI, 237; 1898. Journ. de phys. (3), VIII, 50; 1899.

A. et L. Lumière. — *Sur les actions de la lumière aux très basses températures.* C. R., CXXVIII, 359.

— *Influence des températures très basses sur la phosphorescence.* Ibid. 549; 1899.

Hospitalier. — *Le vide parfait par l'hydrogène liquide.* La Nature, 27e année, I, 162; 1899.

Dommer. — *L'air liquide; sa préparation industrielle et ses applications.* Rev. scientifique, (4), XI, 385; 1899.



TABLE DES MATIÈRES

